

文章编号: 1673-9981(2014)04-0237-05

超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的性能表征

陈志坤, 张忠诚, 朱晖朝, 黄健, 陈焕涛, 吴健, 倪伟邦

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650

摘要:采用 ID-HVAF 和 HVAF 工艺制备了 WC-10Co-4Cr 涂层,同时对涂层结构、硬度及耐磨性等性能进行了对比研究.研究表明, ID-HVAF 工艺喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层组织致密均匀,涂层硬度(HV_{0.3})为 1110,与基体的结合强度高,与 HVAF 工艺制备的 WC-10Co-4Cr 涂层的性能相接近,但涂层磨损量较大.实践表明, ID-HVAF 工艺所制备的涂层能满足内孔应用的要求.

关键词:内孔超音速火焰喷涂;组织结构;耐磨性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

超音速火焰喷涂工艺可在工件表面制备耐磨、耐腐蚀涂层,能够大幅度提高工件的使用寿命,目前广泛应用于航空航天、石油化工、汽车、船舶、冶金及造纸等行业中^[1-5].超音速火焰喷涂的喷距较远,枪体较大,一般只能用于工件外表面及较大直径的工件内表面的涂层制备,无法对中小孔径的内表面进行喷涂.内孔热喷涂具有喷涂距离短、功率小、枪体紧凑的特点,能够在如缸套、缸体等深内孔工件内表面制备耐磨、耐腐蚀涂层^[6-13].

内孔超音速火焰喷涂(ID-HVAF)与常规超音速火焰喷涂(HVAF)在设计和应用上的差别,使得所制备涂层的组织及性能产生一定的不同.本文采用 ID-HVAF 和 HVAF 工艺制备 WC-10Co-4Cr 涂层,并对两种工艺所制备的 WC-10Co-4Cr 涂层的组织结构和涂层性能进行分析,从而为 ID-HVAF 喷涂的应用提供依据.

1 试验部分

1.1 试样

试样的基体材料为 304 不锈钢钢板.喷涂前用丙酮对试样表面进行清洗除油,以及喷砂处理.喷砂砂粒为 24 号棕刚玉,喷砂压力为 0.4 MPa.

WC-10Co-4Cr 喷涂粉末粒度为 5~30 μm,粉末成份列于表 1,粉末的显微形貌如图 1 所示.

表 1 喷涂粉末的化学组成成分

Table 1 Chemical compositions of the spraying powders

粉末	含量 w/%					
	Co	Cr	Fe	C	O	W
WC-10Co-4Cr	9.9	4	<0.1	5	<0.1	余量

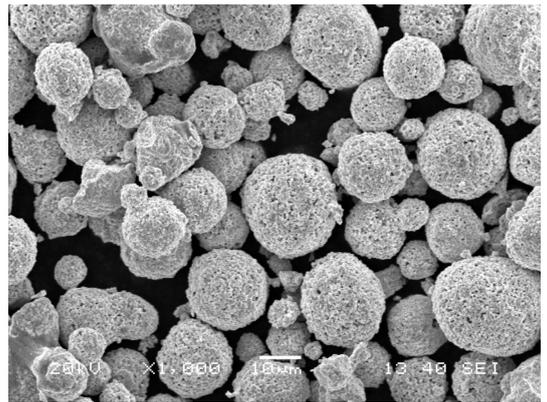


图 1 WC-10Co-4Cr 粉末形貌图

Fig.1 Micrograph of the WC-10Co-4Cr powder

1.2 方法

内孔超音速火焰喷涂采用 AK04 喷枪,超音速

火焰喷涂采用 AK07 喷枪,二者均为为美国 Kermetico 公司的产品.ID-HVAF 喷枪的功率约为 38

kW,HVAF 喷枪的功率约为 200 kW.超音速火焰喷涂参数列于表 2.

表 2 超音速火焰喷涂参数
Table 2 Spray parameters of ID-HVAF and HVAF

工艺	空气压力 /MPa	丙烯压力 /MPa	氢气流量 /($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	氮气流量 /($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	送粉率 /($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	喷涂距离 /mm	走枪速度 /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)
ID-HVAF	0.69	0.67	30	30	40	50	800
HVAF	0.60	0.67	30	30	110	150	800

在 GP-TS2000M 型万能试验机上进行杯突和结合强度的测试,杯突样品的涂层厚度为 0.08~0.1 mm,样品杯突规格为 76 mm×44 mm×1.3 mm,用 $\Phi 20$ mm 的钢球,以 6 mm/min 的速度向杯突板无涂层面压入 10 mm 的深度,压完后观察突出部分的表面情况.结合强度样品的涂层厚度为 0.2 mm,按照标准 ASTM C633 进行结合强度的测试.涂层的耐磨性在 NUS-ISO3 型磨损试验机上进行,使用 320 号 SiC 砂纸带,压力为 30 N,往复速率为 40 次/min,砂纸轮转动一次的角度为 0.9° ,转动一周样品即往复磨损 400 回,磨损完成一遍后用压缩空气吹干样品表面,用精度为 0.1 mg 的分析天平测量一次磨损失重,每个样品磨损 10 遍,以计算其磨损失重的平均值.

用 Leica DMIRM 金相显微镜和 JSM5910 SEM 扫描电子显微镜观察涂层组织的形貌,用 D/MAX-

RC 型 X 射线衍射仪对涂层的物相成分进行表征,用 MH-5D 数字维氏显微硬度计测量涂层的显微硬度.

2 结果与分析

2.1 组织结构

图 2 为 WC-10Co-4Cr 涂层的形貌图.从图 2 可以看出,涂层组织细密、均匀,界面连续、无污染物,涂层内部无裂纹、夹杂等组织缺陷.对涂层的气孔率及硬度进行测定,ID-HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层的气孔率为 0.8%,涂层显微硬度 ($\text{HV}_{0.3}$) 平均值为 1110;HVAF 喷涂的涂层的气孔率为 0.5%,涂层显微硬度 ($\text{HV}_{0.3}$) 平均值为 1294.由此可见,ID-HVAF 制备的涂层与 HVAF 制备的涂层的组织结构相近,但硬度稍低.

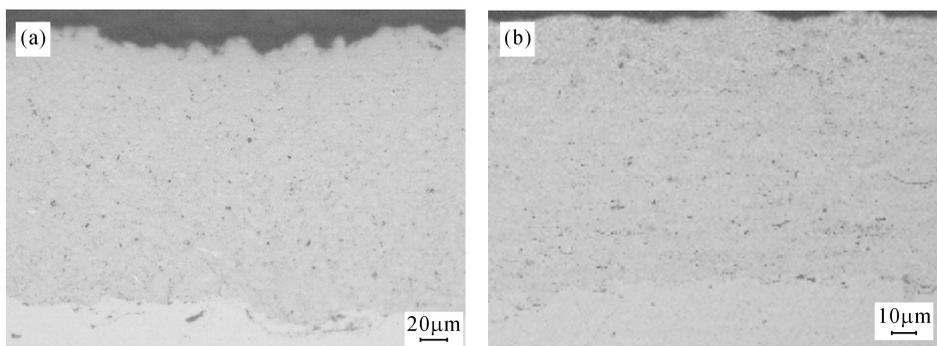


图 2 WC-10Co-4Cr 涂层金相图
(a)ID-HVAF 喷涂;(b)HVAF 喷涂

Fig.2 Optical microstructure of the WC-10Co-4Cr coating

HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层不仅组织结构致密均匀,而且硬度高,耐磨、耐腐蚀性能和涂层韧性均较好,是目前广泛使用的耐磨涂层制备技术^[14-15].与 HVAF 喷枪相比,ID-HVAF 喷枪的功率低、喷距短,喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层硬度略低、

孔隙率略高,涂层组织结构不如超音速火焰喷涂的好.但内孔超音速火焰喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层的组织形貌及涂层硬度已经与 HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层非常接近,表明 ID-HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层也具有相对优异的涂层性能.

用 Spraywatch 系统对喷涂粉末颗粒进行测温、测速, ID-HVAF 工艺的粉末颗粒速度约 500 m/s, 平均温度约为 1700 °C, 而 HVAF 工艺的粉末颗粒速度约为 560 m/s, 温度约 1450 °C. 由此可见, ID-HVAF 工艺的粉末颗粒速度比 HVAF 的稍低, 但温度显著高于 HVAF 的, 这是为了保证在较短的喷距情况下, 粉末颗粒能达到合适的受热状态.

2.2 相分析

图 3 为 WC-10Co-4Cr 涂层的 XRD 能谱图. 从图 3 可以看出: 两种方法喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层都是以 WC 相为主; ID-HVAF 制备的涂层中的 W₂C 峰值强度相对较高, 这是由于内孔喷枪的粒子温度较高, 涂层脱碳相对较严重; HVAF 制备的 WC-10Co-4Cr 涂层中除了有脱碳产生的 W₂C 相以外, 还出现少量的 Co₃W₃C 相. 这是由于 ID-HVAF 枪体设计极为紧凑, 没有 HVAF 那样较长的喷涂距离和加热距离, 燃烧室和枪嘴都较为短小. 为了使粒子能够更好的熔化, 只能以增大能量密度的方式, 使粒子在极短的时间内迅速熔化. 这一方面能够使粉末颗粒在极短时间内熔化, 极大改善涂层中容易产生未熔颗粒的问题, 增加涂层致密度; 另一方面, 熔融粒子温度较高, 也会加剧脱碳现象.

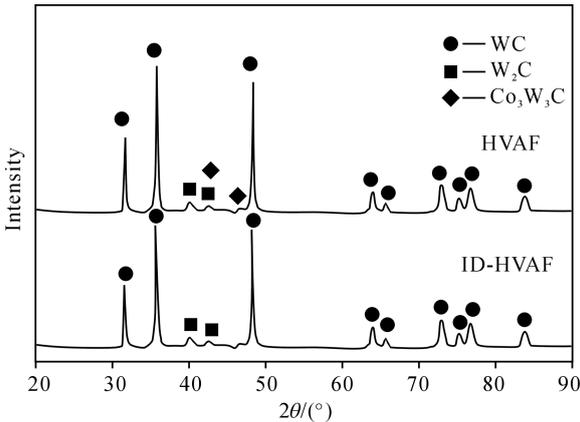


图 3 WC-10Co-4Cr 涂层 XRD 能谱图

Fig.3 XRD patterns for WC-10Co-4Cr coating

2.3 涂层韧性

采用压痕法测量两种涂层的断裂韧性, 计算公式为^[16]:

$$K_c = 0.079 \frac{P}{\sqrt{a^3}} \log \frac{4.5a}{c}, 0.6 \leq c/a \leq 4.5.$$

式中 K_c 为断裂韧性值, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; P 为载荷力, mN ;

a 为半压痕对角线长, μm ; c 为压痕中心到裂纹间距离, μm . 测得 ID-HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层的断裂韧性值为 $2.52 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, HVAF 的断裂韧性值为 $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

图 4 为喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的杯突形貌图. 从图 4 可以看出, ID-HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层的杯突表面整体连续均匀, 只有可见的龟裂, 无涂层剥离现象, 这说明 ID-HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层韧性较好.

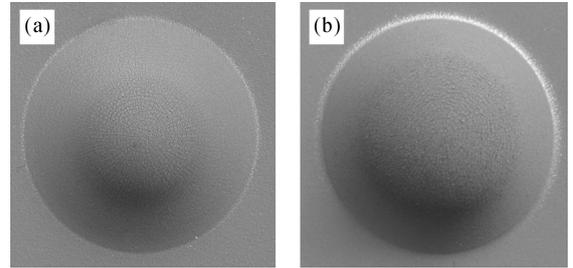


图 4 WC-10Co-4Cr 涂层的杯突形貌图

(a) ID-HVAF 喷涂; (b) HVAF 喷涂

Fig.4 Erichsen test images of the WC-10Co-4Cr coating

2.4 结合强度

图 5 为涂层结合强度的测试数据. 从图 5 可以看出, ID-HVAF 涂层的结合强度与 HVAF 的结果相近. 说明 ID-HVAF 和 HVAF 喷涂的 WC-10Co-4Cr 涂层均具有较好结合强度. 观察断口形貌可以发现, 在结合强度测试过程中, 断裂位置均为胶粘接的位置, 涂层本身没有断裂, 说明涂层内、涂层与基体的结合力均在测试数值之上, 涂层的结合强度性能较好.

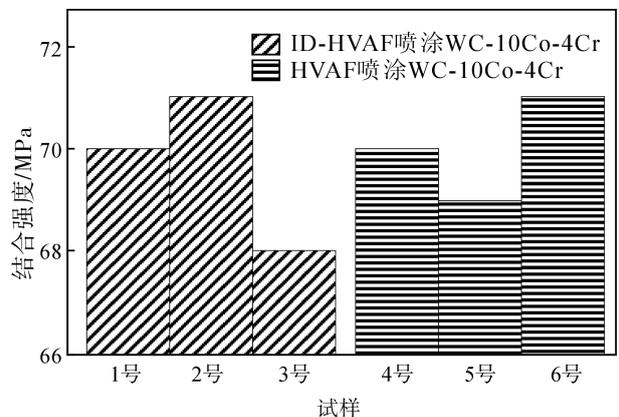


图 5 WC-10Co-4Cr 涂层结合强度比较图

Fig.5 Histogram of bond strength of the WC-10Co-4Cr coating

2.5 耐磨性分析

图6为AK04-ID-HVAF内孔喷枪和AK07-HVAF超音速火焰喷涂所制备的WC-10Co-4Cr涂层的磨损失重分析图.从图6可以看出,HVAF喷涂的WC-10Co-4Cr涂层磨损量仅为ID-HVAF喷涂的WC-10Co-4Cr涂层磨损量的55.7%.ID-HVAF喷涂涂层的磨损量较大,说明其耐磨性能相对于HVAF涂层的差.这是由于ID-HVAF内孔喷涂功率较小、喷距短,粒子在喷枪焰流中的加热时间短,与HVAF相比,熔融粒子的温度较高、速度较低,涂层致密度及结合性能较低,涂层硬度也较低.

在摩擦磨损过程中,磨粒首先磨掉Co和Cr粘结相,然后使得WC颗粒脱离涂层表面,脱落的WC粒子不参与磨损.在砂带的继续磨损下,下层的WC粒子能够继续起到耐磨硬质点的作用.显微硬度和涂层致密度是造成涂层耐磨性能差别的两个主要因素.与HVAF喷涂的WC-10Co-4Cr涂层相比,ID-HVAF喷涂的WC-10Co-4Cr涂层的显微硬度较低,涂层的孔隙率较大,在摩擦磨损过程中磨损量较大,其耐磨性能较差.

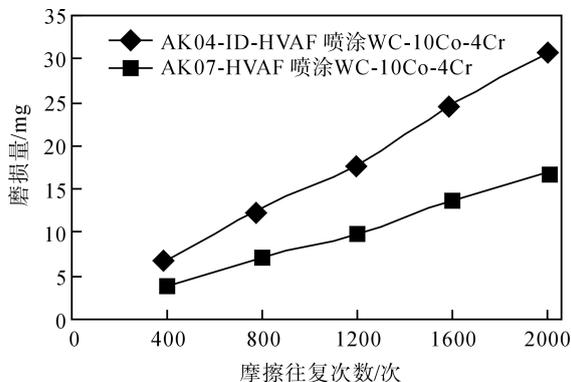


图6 摩擦磨损试验磨损失重比较图

Fig.6 Wear weight loss of the ID-HVAF and HVAF WC-10Co-4Cr coating

目前,工件内表面喷涂采用ID-HVOF喷涂碳化钨涂层,其硬度(HV_{0.3})约为900~1000、孔隙率1%~3%^[12].与ID-HVOF喷涂的碳化钨涂层比较,ID-HVAF喷涂的涂层硬度高、孔隙率低,耐磨性更有显著优势.

3 结论

(1) 内孔超音速火焰喷涂的功率较低、喷涂距

离较短,结构紧凑,其焰流速度较HVAF喷枪低,熔融粒子温度较HVAF喷枪高.

(2) 内孔超音速火焰喷涂WC-10Co-4Cr涂层致密均匀,孔隙率较低,呈现出和HVAF喷涂的WC-10Co-4Cr涂层组织相近似的组织结构.

(3) 内孔超音速火焰喷涂WC-10Co-4Cr涂层的涂层硬度、涂层韧性和涂层耐磨性能方面较HVAF喷涂的WC-10Co-4Cr涂层略低.

参考文献:

- [1] YUMIBA N.热喷涂工业与应用趋势[J].热喷涂技术,2010(2):7-12.
- [2] 周克崧.热喷涂技术替代电镀硬铬的研究进展[J].中国有色金属学报,2004,14(5):182-190.
- [3] PAWLOWSKI L. The Science and engineering of thermal spray coatings [M]. Beijing: China Machine Press, 2011.
- [4] 吴朝军,吴晓峰,杨杰,等.热喷涂在我国航天领域的应用[C]//第十二届国际热喷涂研讨会暨第十三届全国热喷涂年会论文集.广州:中国表面工程协会,2009:114-119.
- [5] 王刚,焦孟旺,李贺,等.热喷涂新技术在发动机减摩性能方面的应用和研究[J].表面技术,2014,43(1):103-108.
- [6] 魏秋兰,邢亚哲.汽车发动机气缸热喷涂涂层的现状与发展[J].车用发动机,2012(10):1-5.
- [7] 袁涛,屈轶,史萌,等.汽轮机超音速火焰喷涂NiCr-Cr₃C₂涂层[J].表面技术,2013,42(6):63-65.
- [8] 刘明,王海军,韩志海,等.内孔等离子喷涂Ni45-15%Mo涂层与38CrMoAl渗氮层耐磨性研究[J].中国表面工程,2007,20(4):47-50.
- [9] 宋进兵,代明江.热喷涂设备的发展[J].电镀与涂饰,2009,11(28):65-69.
- [10] 王海军,刘明,李绪强.内孔等离子喷涂装置与工艺研究[J].热喷涂技术,2011(3):1-5.
- [11] 董晓强,张阳.等离子弧内孔喷涂在发动机气缸强化中的应用[J].焊接技术,2010,39:1-4.
- [12] MATTHAUS G, HENRY J, ACKERMANN D. Further developments in internal diameter HVOF application of WC-CoCr for hard chrome replacement in critical applications such as landing gear [C]//Thermal Spray 2009. Las Vegas: International Thermal Spray Conference, 2009:722-724.
- [13] ERNST F, KUBE D, NEMAK D G, et al. Corrosion resistant coatings for cylinder bore applications in passenger car engines [C] //Thermal Spray 2014. Barcelona:

International Thermal Spray Conference, 2014;75-78.

- [14] BOBZIN K, KOPP N, WARDA T, et al. Investigation and characterization of HVAF WC-Co-Cr coatings and comparison to galvanic hard chrome coatings [C] // Thermal Spray 2013. Busan; International Thermal Spray Conference. 2013;389-394.
- [15] LYPHOUT C. Tungsten carbide deposition processes

for hard chrome alternative: preliminary study of HVAF vs HVOF thermal spray processes [C] // Thermal Spray 2013. Busan; International Thermal Spray Conference. 2013;506-511.

- [16] 邓春明, 韩洵, 刘敏, 等. 低温超音速火焰喷涂 WC-10Co4Cr 涂层的显微结构和性能 [J]. 材料研究与应用. 2013, 7(4);223-228.

Characterization of ID-HVAF spayed WC-10Co-4Cr coating

CHEN Zhikun, ZHANG Zhongcheng, ZHU Huchao, HUANG Jian, CHEN Huantao, WU Jian, NI Weibang
Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: WC-10Co-4Cr Coatings was sprayed by ID-HVAF and HVAF methods respectively, and then characterized through microstructure, hardness and wear resistance. WC-10Co-4Cr coating deposited by ID-HVAF was dense and coating structure uniformly distributed, high hardness ($HV_{0.3} = 1110$) and high bonding strength with the substrate were achieved. These coating properties were similar to coating sprayed by HVAF except that the coating wear resistance is worse than that of the coating sprayed by HVAF. The results show that WC-10Co-4Cr coating by ID-HVAF method meets the requirements for internal diameter application.

Key words: ID-HVAF; microstructure; wear resistance