

HVOF 制备的 Ni60/WC-10Co4Cr 涂层组织 和滑动磨损性能研究*

王群^{1†}, 周小峰¹, 陈金雄¹, 谭兴龙²

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南顶立科技有限公司, 湖南 长沙 410118)

摘要:为了降低超音速火焰(HVOF)喷涂金属陶瓷涂层的材料和加工成本,使其在更大范围内替代会给环境带来严重污染的电镀硬铬(EHC)涂层,本文将不同比例的 Ni60 与 WC-10Co4Cr 相混合,并采用 HVOF 喷涂工艺分别制备了 5 种金属陶瓷复合涂层.研究了这些涂层的显微组织、基本性能和滑动磨损性能,并将其与 EHC 涂层进行对比.结果表明:所有 HVOF 喷涂工艺制备的 Ni60/WC-10Co4Cr 涂层都很致密(孔隙率小于 1%),随着 WC-10Co4Cr 比例的增加, Ni60/WC-10Co4Cr 涂层的硬度从 688.3 HV_{0.3} 增加到 1203.4 HV_{0.3},磨损率由 $2.75 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 降低到 $7.29 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$. 并且,所有 HVOF 喷涂工艺制备的涂层和与其配对的摩擦副的磨损率以及摩擦系数均低于 EHC 涂层,表现出良好的抗滑动磨损性能.

关键词:超音速火焰喷涂;金属陶瓷涂层;滑动磨损

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

Study on Microstructure and Sliding Wear Performance of Ni60/WC-10Co4Cr Coatings Prepared by HVOF Process

WANG Qun^{1†}, ZHOU Xiaofeng¹, CHEN Jinxiong¹, TAN Xinglong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hunan Advanced Corporation for Materials & Equipments Co Ltd, Changsha 410118, China)

Abstract: In order to decrease the material and manufacturing cost of the HVOF sprayed cermet coating, to replace the EHC in wider fields, five cermet composite coatings were deposited by HVOF process using the blended Ni60 and WC-10Co4Cr powders with different ratios. Microstructure, properties and sliding wear performance of the Ni60/WC-10Co4Cr coatings as well as electrolytic hard chrome (EHC) coating were investigated. The results showed that all the HVOF sprayed coatings were compact (porosities were less than 1%), their hardness increased from 688.3 HV_{0.3} to 1203.4 HV_{0.3} and the wear rate decreased from $2.75 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ to $7.29 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ with increasing the WC-10Co4Cr ratio. The wear rates of the HVOF sprayed coatings and their counterparts as well as their frictional coefficient were lower in comparison to the EHC coating, which exhibited excellent sliding wear performance.

* 收稿日期:2017-04-19

基金项目:湖南省科学计划项目(2013WK3027), The Hunan Province Science and Technology Plan Project (2013WK3027)

作者简介:王群(1972-),男,安徽郎溪人,湖南大学副教授,博士

† 通讯联系人, E-mail:13787113453@163.com

Key words: HVOF thermal spraying; cermet composite coating; sliding wear

电镀硬铬产生的酸雾、废水和废渣中含有的 Cr^{+6} 具有很强致癌性,且难以进行无害化处理,因此,该工艺在国内外的生产和应用都受到越来越严格的限制^[1-3]. 近年来,采用超音速火焰喷涂(HVOF)工艺制备 WC-10Co4Cr 涂层在替代电镀硬铬方面取得了较大的成功,在飞机起落架、泵叶片和阀门等附加值较高的零件上获得了较广泛的应用^[2-4]. 但是,WC-10Co4Cr 粉末价格较高,并且沉积率通常只有 40%左右,使得制备该涂层的材料成本较高;另外,HVOF 喷涂 WC-10Co4Cr 涂层硬度也很高($\sim \text{HV}1200$),这使得该涂层的磨削和抛光很困难,相应的涂层加工成本也较高^[4]. 因此,急需对喷涂粉末材料进行优化,降低涂层材料、制备和后加工成本,以扩大超音速火焰喷涂涂层替代电镀硬铬的应用范围. 将价格较低的合金粉末与 WC-10Co4Cr 进行机械混合,制备相应的合金 WC 涂层,一方面可以降低涂层的材料成本,另一方面可以通过适当降低涂层的硬度来降低涂层的加工成本,具有较大的可行性. 在众多合金粉末中,Ni60 就是一种被广泛使用的喷涂材料,其成本不到 WC-10Co4Cr 粉末的一半,且相应的 Ni60 涂层还具有较高的硬度、抗磨损和腐蚀性能,是一种理想的 HVOF 喷涂材料^[5-10]. Liu 等人采用超音速火焰喷涂工艺制备了 Ni60 和 Ni60+35%WC 涂层,发现添加 WC 的 Ni60 涂层抗磨损性能显著提高,并且这两种涂层都具有致密的涂层结构,其抗磨损性能均优于基体材料 OCr13Ni5Mo 钢^[11-12]. 工程实践表明,直接向 Ni60 中添加 WC 颗粒存在如下两个问题:当 WC 粒子尺寸较小时,粉末流动性差,送粉困难,且 WC 脱碳严重;而当 WC 粒子较大时,WC 撞击到基体上反弹严重,粉末沉积率低. 为此,本文将 Ni60 合金粉末与 WC-10Co4Cr 金属陶瓷粉末按不同比例进行机械混合,并采用 HVOF 喷涂工艺制备相应的 Ni60/WC-10Co4Cr 涂层,以减少 WC 的脱碳和反弹. 测试各涂层的基本机械性能和抗滑动磨损性能,并将其与电镀硬铬进行对比,探讨超音速火焰喷涂工艺制备金属陶瓷涂层代替电镀硬铬涂层的可行性.

1 材料和实验方法

1.1 实验材料

本实验中所采用的 Ni60 粉末的粒度为 -325 目,其名义化学成分如表 1 所示^[8].

表 1 Ni60 粉末的化学成分(质量百分数)
Tab. 1 Chemical composition of Ni60 powder %

Cr	B	Si	C	Fe	Ni
15~18	3.0~4.5	3.5~5.5	0.7~1.0	≤ 5	Bal.

WC-10Co4Cr 粉末的粒度为 $15 \sim 45 \mu\text{m}$,两种粉末的质量配比如表 2 所示.

表 2 粉末配比(质量百分数)和对应的涂层编号
Tab. 2 Mass ratio of powders and number of coatings %

涂层编号	Ni60	WC-10Co4Cr
NW1	100	0
NW2	80	20
NW3	60	40
NW4	40	60
NW5	0	100

1.2 实验方法

1.2.1 涂层制备

采用 JP8000 型以煤油为燃料、氧气为助燃剂的 HVOF 设备进行喷涂,结合文献[13]和以往的喷涂经验,选择的喷涂工艺参数如表 3 所示.

表 3 涂层喷涂工艺参数
Tab. 3 Spraying parameters of HVOF coatings

煤油流量 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	氧气流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	送粉率 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	喷涂距离/mm
22.7	52.4	60.0	380.0

1.2.2 显微组织和基本机械性能测试

金相样品经过镶嵌和磨抛,采用 FEI-Quanta200 扫描电镜观察涂层的截面形貌,采用灰度法统计涂层的孔隙率,采用 HV-5 型小负荷维氏硬度计测试涂层的截面显微硬度,载荷为 300 g,保压 15 s,共测试 10 个点,取其平均值.

1.2.3 滑动摩擦性能测试

采用 CETR-UTM2 球盘式摩擦磨损实验机测试各涂层的滑动磨损性能,上试样为直径为 6.35 mm 氧化铝球,其硬度为 1 625 HV_{0.3}. 下试样为 25 mm×25 mm×~5.3 mm 块状样品,基体厚度为 5 mm,涂层厚度约为 0.3 mm. 涂层表面经过打磨和抛光,其表面粗糙度约为 Ra0.1. 相应的磨损实验条件为:载荷 15 N,磨痕半径为 8 mm,转速为 120 r/min,无润滑剂,湿度为 35%~45%,磨损总时间为 60 min. 采用 Zygo 白光干涉三维微观形貌仪表征磨痕的 3D 轮廓,计算圆形磨痕的四个象限点垂直于该轮廓截面的平均面积(A). 采用金相显微镜拍摄摩擦副 Al₂O₃球的磨痕形貌,并测量其尺寸. 涂层及摩擦副的磨损速率 V_c 和 V_b (mm³/N·m) 分别采用公式(1)和(2)计算.

$$V_c = 3.14 \times D \times A / (F_z \times L) \quad (1)$$

式中: D 为磨痕直径(mm); A 为磨痕的平均横截面积(mm²); F_z 为载荷(N); L 为总磨程.

$$V_b = 3.14 \times (R - \sqrt{R^2 - r^2}) \times [3 \times r^2 + (R - \sqrt{R^2 - r^2})^2] / (6 \times F_z \times L) \quad (2)$$

式中: R 为 Al₂O₃球半径; r 为 Al₂O₃球磨痕平均半径(磨痕形状为非圆形时); F_z 为载荷(N); L 为总磨程.

2 结果和讨论

2.1 粉末形貌和能谱分析

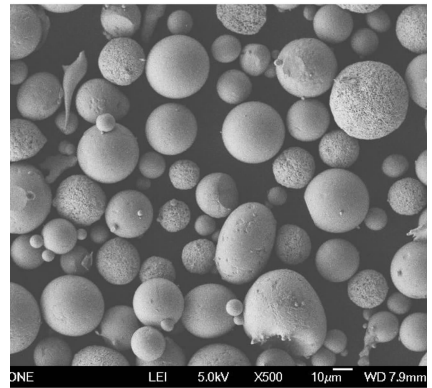
Ni60/40% WC-10Co4Cr 粉末形貌和能谱分析如图 1 所示.

由图 1 中所示的粉末形貌和能谱分析结果可以看出,表面光滑的颗粒是采用气体雾化工艺生产的 Ni60 粉末,而表面粗糙的颗粒是采用喷雾造粒工艺制备的 WC-10Co4Cr 粉末. Ni60 和 WC-10Co4Cr 粉末都呈球形或椭球形,这种球形度较好的粉末有利于喷涂过程中的均匀送粉.

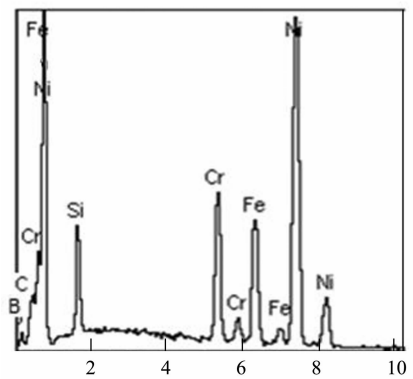
2.2 涂层显微组织

各涂层截面显微形貌如图 2 所示.

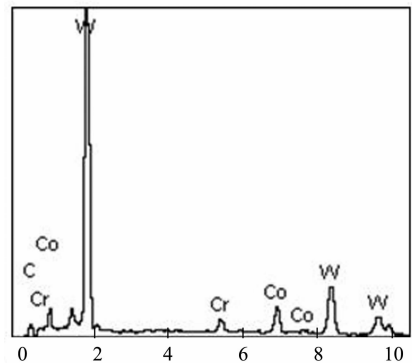
由图 2 可以看出,所有由 HVOF 喷涂工艺制备的涂层结构都较致密,而 EHC 涂层截面上存在大量垂直于镀层与基体界面方向的微裂纹和少量的几乎贯穿于整个涂层截面的宏观裂纹(箭头标记处). 由图 2(a)右上角所示的 Ni60 涂层高倍截面形貌可



(a) Ni60/WC-10Co4Cr 粉末形貌



(b) 颗粒 1 的能谱

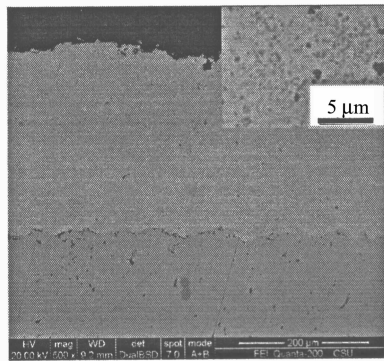


(c) 颗粒 2 的能谱

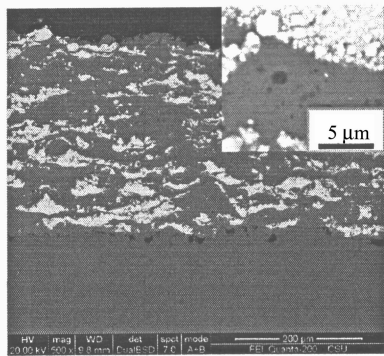
图 1 Ni60/40% WC-10Co4Cr 粉末形貌和能谱
Fig. 1 Morphology of Ni60/40% WC-10Co4Cr powder and EDS results

以看出, Ni60 涂层的显微组织由浅灰色的基体和分布在该基体上深灰色和黑色的析出相组成. 结合文献[5]可知, Ni60 粉末中 B 除了可以降低粉末熔点外,还可以和 Cr 形成硼化铬,而 C 则可以和 Cr, Fe 形成碳化物^[5-8],因此,可以推测浅灰色的是 Ni 基体,深灰色的粒子是碳化物,黑色的粒子是硼化物. NW3 涂层的截面上分布着与涂层和基体界面基本平行的白色条带状板条(图 2(b)). 结合其高倍形貌观察可知,这些白色的条带是喷涂焰流中发生了熔

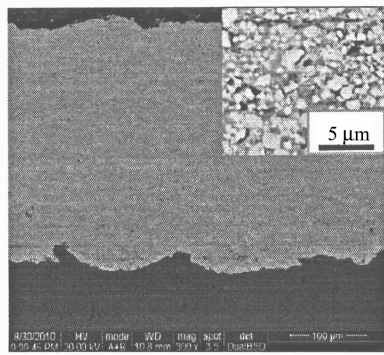
融和部分熔融 WC-10Co4Cr 粉末撞击到基体上发生扁平化的结果. WC-10Co4Cr 涂层中 WC 粒子的比例高,在白亮色 WC 粒子间较均匀地分布着颜色稍深的 CoCr 粘结相(图 2(c)).



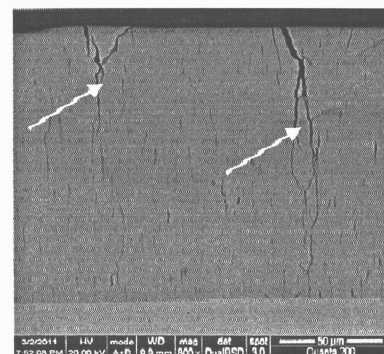
(a) NW1



(b) NW2



(c) NW5



(d) EHC

图 2 涂层截面金相形貌

Fig. 2 Cross-sectional microstructure of the coatings

2.3 涂层的硬度和滑动磨损性能

涂层的硬度、孔隙率及其与摩擦副 Al₂O₃ 球的磨损速率和摩擦系数如表 4 所示.

表 4 涂层硬度及其与摩擦副的磨损速率和摩擦系数

Tab. 4 Hardness, Wear rate and friction coefficient of the coatings and counterparts

涂层编号	孔隙率/%	硬度 HV _{0.3}	磨损率/(mm ³ /N·m)		摩擦系数
			涂层	Al ₂ O ₃ 球	
NW1	0.19	688.3	2.75×10 ⁻⁵	1.50×10 ⁻⁸	0.61
NW2	0.20	694.6	1.41×10 ⁻⁵	6.35×10 ⁻⁷	0.64
NW3	0.20	700.6	4.75×10 ⁻⁶	3.85×10 ⁻⁷	0.59
NW4	0.27	731.5	3.32×10 ⁻⁶	3.03×10 ⁻⁷	0.62
NW5	0.56	1 203.4	7.29×10 ⁻⁷	1.93×10 ⁻⁸	0.55
EHC	/	875.2	1.66×10 ⁻⁴	8.50×10 ⁻⁶	0.85

由表 4 可以看出,随着 Ni60 中的 WC-10Co4Cr 添加比例的增加,金属陶瓷涂层硬度不断增加.虽然 EHC 涂层的硬度高于除 WC-10Co4Cr 外的其它涂层,但是该涂层及其配对的 Al₂O₃ 球磨损率却最高,并且, EHC 与 Al₂O₃ 球的摩擦系数也最高.

涂层磨痕的三维形貌和对应的 Al₂O₃ 球磨痕金相照片如图 3 所示.

由图 3 可以看出,与 HVOF 喷涂工艺所制备涂层配对的 Al₂O₃ 球磨痕直径呈现出先增大后减小的变化趋势,其中与 WC-10Co4Cr 涂层配对的 Al₂O₃ 球磨痕直径最小,与 EHC 涂层配对的 Al₂O₃ 球磨痕最大.并且,与含 WC 涂层配对的 Al₂O₃ 球磨痕呈近圆形,且表面沿滑动方向有明显的划痕;而与不含 WC 相的 Ni60 和 EHC 涂层配对的 Al₂O₃ 球磨痕呈近椭圆形,无明显划痕,但表面较粗糙.各涂层磨痕典型微观形貌如图 4 所示.

由图 4 可以看出,不含 WC 的 Ni60 和 EHC 涂层的整个磨痕区域以及 NW3 涂层中的合金粘结相区域存在犁沟,无明显的磨屑嵌入. NW5 涂层磨痕表面则较平整,无明显犁沟.另外,含 WC 的两种涂层 WC 粒子间分布着黑色的物质,其能谱分析结果表明其含有 Al 和 O 元素,可以推断部分从 Al₂O₃ 球切削下来的磨屑被挤入涂层的凹坑和孔隙中.这些涂层中的凹坑和孔隙可能是涂层中的固有缺陷,也可能是涂层中的粘结相被挤出和切削形成的或是 WC 粒子在磨损过程中脱落造成的.

根据图 3 所示的各涂层磨痕的三维形貌以及图 4 所示的涂层磨痕微观形貌,涂层和与其配对的 Al₂O₃ 球之间的磨损过程可以用图 5 来表示.

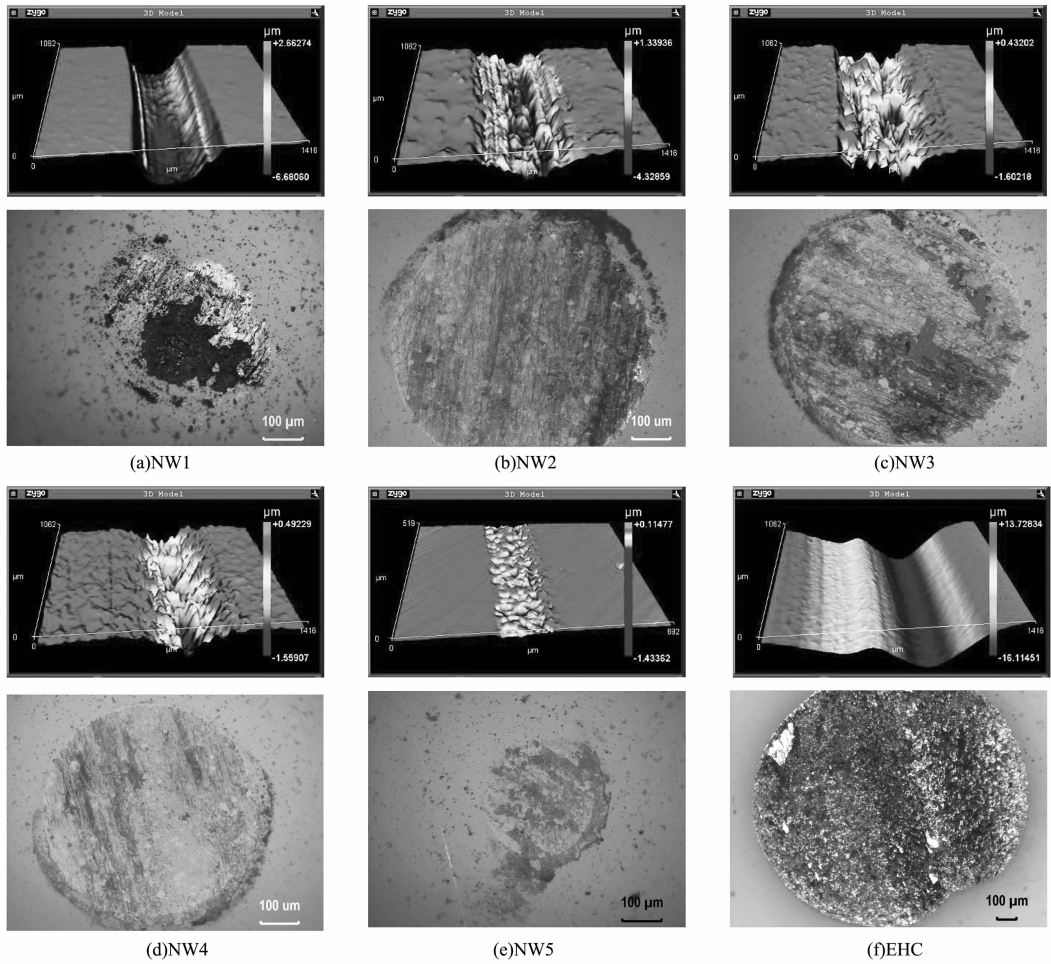


图 3 涂层磨痕的三维形貌和对应的 Al₂O₃ 球磨痕照片

Fig. 3 Three dimension morphologies of wear track of coatings and corresponding images of wear scar of counterparts

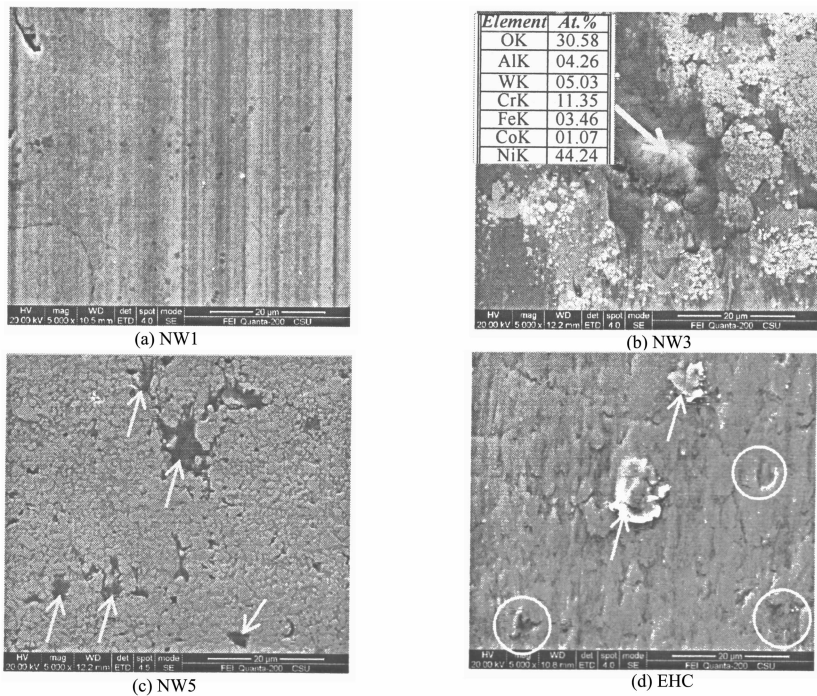


图 4 各涂层磨痕的微观磨损形貌

Fig. 4 Morphologies of the wear track of the coatings

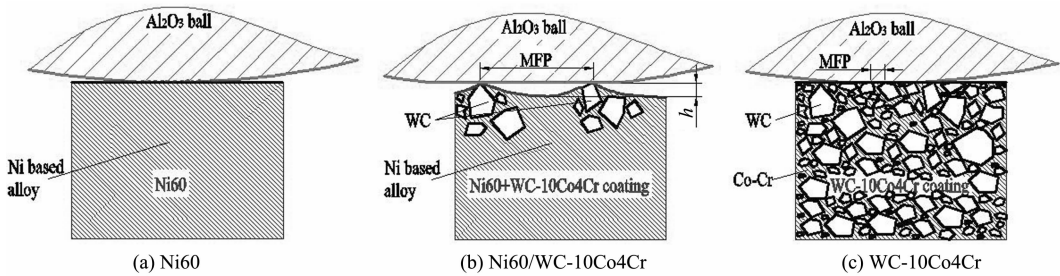


图5 滑动磨损机理示意图

Fig. 5 Schematic figures of the sliding wear mechanism

由于 Al_2O_3 球 $1\ 625\ \text{HV}_{0.3}$ 的硬度远高于 Ni60 涂层 ($\text{HV}688.4$), 在磨损过程中 Al_2O_3 球对 Ni60 涂层进行不断地切削和挤压作用, 这使得 Ni60 表面的材料被大量去除形成较深的磨痕. 另外, 脆性的 Al_2O_3 球在与 Ni60 涂层相互作用过程中也发生了部分疲劳剥落, 形成较粗糙的磨损表面. EHC 涂层与 Ni60 涂层类似也不含硬质 WC 相, 其相应的磨损机理也与 Ni60 涂层类似. 但是, EHC 的硬度 ($\text{HV}875.2$) 高于 Ni60 涂层, 并且, EHC 涂层表面存在龟裂纹使其在磨损过程中容易发生片状脱落 (图 4(d) 中箭头所指的为即将脱落的片状涂层, 圆圈处为已经脱落的片状涂层留下的凹坑). 磨损过程中的这种涂层片状脱落一方面造成较大的磨损率, 另一方面, 脱落的片状磨屑也会对 Al_2O_3 球造成较大的冲击, 加速 Al_2O_3 球的疲劳损伤, 从而形成较大尺寸的粗糙磨痕. 这种粗糙磨痕反过来又会对 EHC 表面造成强烈的切削作用, 最终使得 EHC 以及与其配对的 Al_2O_3 球磨损率和摩擦系数都显著高于 Ni60 涂层. 因此, 不含 WC 相的 Ni 基合金涂层的主要磨损机理为切削和犁沟. EHC 涂层除了与 Ni60 有类似的磨损失效方式外, 还存在涂层片状剥落的现象, 而与这两种涂层配对的摩擦副 Al_2O_3 球的主要磨损机理为疲劳剥落. 当涂层中含有 WC 时, 由于 WC 的硬度 ($\text{HV}2\ 000\text{--}2\ 400$)^[14] 高于 Al_2O_3 的硬度. 在磨损过程中, WC 颗粒会对 Al_2O_3 产生一定的切削作用, 使得球表面的磨痕沿磨损方向呈现较细微的划痕. 含有 WC 的 Ni 基合金涂层磨损过程为 Al_2O_3 球对 WC 粒子间粘结相的挤压和切削作用, 使得相应 WC 粒子突出, 突出的 WC 粒子反过来会对 Al_2O_3 球表面产生一定的切削作用. WC 对 Al_2O_3 球的切削效果取决于 WC 粒子的突出高度 (图 5(b) 中的 h), NW3 中 WC 粒子含量较少, WC 粒子间粘结相名义自由路径 (MFP) 较大, 在磨损过程中这些

粘结相容易被挤出和切削, 从而使得 WC 粒子突出较大的高度. 这种涂层中突出的 WC 粒子与砂轮中的突出的硬质陶瓷颗粒类似, 可以对与之相摩擦的材料产生强烈的切削作用, 从而使得 Al_2O_3 球的磨痕直径较大, 同时这些失去粘结相有效支撑的 WC 粒子在 Al_2O_3 球的冲击作用下也会发生破碎和脱落. NW5 中 WC 的名义体积比高达 77%, WC 粒子间粘结相的名义自由路径小, 使得相应的粘结相难以被切除, 因此, WC 粒子突出的高度 (h) 很小, 从而使得该涂层中的 WC 粒子对 Al_2O_3 球的切削作用也很小. 虽然 HVOF 喷涂 Ni60/WC-10Co4Cr 涂层的抗滑动磨损性能比 WC-10Co4Cr 涂层要低, 但其材料成本和后加工成本要比前者低的多, 并且其抗滑动磨损性能均明显优于 EHC 涂层, 具有较大的应用前景. 未来的工作将对其磨粒磨损和腐蚀性能进行研究.

3 结论

1) 采用超音速火焰喷涂制备的 Ni60/WC-10Co4Cr 涂层结构致密 (孔隙率小于 1%), WC 陶瓷颗粒呈典型层状结构.

2) 随着 WC-10Co4Cr 比例的增加, Ni60/WC-10Co4Cr 涂层的硬度从 $688.3\ \text{HV}_{0.3}$ 增加到 $1\ 203.4\ \text{HV}_{0.3}$, 磨损率由 $2.75 \times 10^{-5}\ \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 降低到 $7.29 \times 10^{-7}\ \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 与涂层配对的 Al_2O_3 球的磨损率随着 WC-10Co4Cr 添加比例的增加先增加后减少.

3) 不含 WC 涂层的磨损机理为切削和犁沟, 与之配对的 Al_2O_3 球的磨损机理为疲劳脱落; 含有 WC 涂层的磨损过程为涂层中的粘结相的挤出和切削, 然后失去足够支撑的 WC 粒子发生脱落, 而与之配对的 Al_2O_3 球的磨损机理为微切削.

参考文献

- [1] BOLELLI G, GIOVANARDI R, LUSVARGHI LUC, *et al.* Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(11): 3375—3397.
- [2] AGÜERO A, CAMÓN F, BLAS JG D, *et al.* HVOF-deposited WC-CoCr as replacement for hard Cr in landing gear actuators [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(6): 1292—1309.
- [3] PICAS J A, FORN A, MATTHÄUS G. HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves[J]. *Wear*, 2006, 261(5/6): 477—484.
- [4] WANG Y, ZHENG Y G, KE W, *et al.* Slurry erosion-corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3177—3185.
- [5] WU Y S, ZENG D C, LIU Z W, *et al.* Microstructure and sliding wear behavior of nanostructured Ni60-TiB2 composite coating sprayed by HVOF technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1102—1108.
- [6] MIGUEL J M, GUILLEMANY J M, VIZCAINO S. Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes [J]. *Tribology International*, 2003, 36(3): 181—187.
- [7] KONG D J, ZHAO B G. Effects of loads on friction-wear properties of HVOF sprayed NiCrBSi alloy coatings by laser remelting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 705: 700—707.
- [8] 王群, 向晶, 伍细斌, 等. 细 WC 添加量对 Ni 基 WC 喷焊涂层性能的影响[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 2011, 38(12): 57—61.
- WANG Q, XIANG J, WU X B, *et al.* Effect of fine WC powder content on the performance of WC reinforced Ni-based spray-welding coating[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 2011, 38(12): 57—61. (In Chinese)
- [9] OTSUBO F, ERA H, KISHITAKE K. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9(1): 107—113.
- [10] 兰箭, 张冰. H13 钢表面超音速火焰喷涂制备耐磨涂层的研究 [J]. *热加工工艺*, 2010, 39(20): 128—131.
- LAN J, ZHANG B. Research on abrasion resistance of coating on H13 steel surface prepared by HVOF-sprayed [J]. *Hot Working Technology*, 2010, 39(20): 128—131. (In Chinese)
- [11] LIU S L, ZHENG X P. Microstructure and properties of AC-HVAF sprayed Ni60/WC composite coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 254—258.
- [12] LIU S L, ZHENG X P, GENG G Q. Dry sliding wear behavior and corrosion resistance of NiCrBSi coating deposited by activated combustion—high velocity air fuel spray process [J]. *Materials and Design*, 2010, 31(2): 913—917.
- [13] WANG Q, CHEN ZHA, LI L X, *et al.* The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel HVOF sprayed bimodal WC-12Co coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2233—2241.
- [14] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 191(2/3): 335—340.