

超音速火焰喷涂制备纳米和微米结构 WC- η 涂层的耐熔锌腐蚀性能

杨 涛, 王海滨, 宋晓艳, 刘雪梅, 侯 超, 王学政

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 以钨氧化物、钴氧化物和炭黑为原料, 通过原位还原碳化反应制备纳米 WC- η (η 为 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等缺碳相)复合粉, 粉末平均粒径为 155 nm。该复合粉经团聚造粒制备得到具有高致密性和良好流动性的热喷涂粉末。以此纳米结构和商业化的微米结构低碳 WC-12Co 粉末作为喂料, 通过超音速火焰喷涂制备硬质合金涂层。结果表明, 纳米结构涂层中生成了一定量等轴状的 W_2C 相, 裂纹主要沿晶界或相界面扩展, 而微米结构涂层中除 W_2C 外还含有较多的 W 相, 主要包裹在 WC 颗粒表面, 穿晶断裂比例较高, 裂纹扩展路径较平滑。由于纳米结构涂层组织致密、晶粒细小、界面积大, 因此比微米结构涂层具有更高的硬度和断裂韧性。两种涂层在熔融锌液中浸泡 200 h 后, 微米结构涂层中产生了较多的横向和纵向裂纹, 导致材料的大面积剥落和基材腐蚀; 纳米结构涂层中没有发生锌的浸蚀, 在局部产生了少量纵向裂纹, 裂纹间隙被钨钴氧化物所填充, 反而抑制了熔锌对涂层的腐蚀, 因此纳米结构涂层表现出更高的耐熔锌腐蚀性能。

关 键 词: WC- η 复合粉; 纳米结构涂层; 韧性; 裂纹扩展途径; 耐熔锌腐蚀性能

中图分类号: TG174 文献标识码: A

Corrosion Resistance of HVOF-sprayed Nano- and Micon-structured WC- η Coatings against Molten Zinc

YANG Tao, WANG Hai-Bin, SONG Xiao-Yan, LIU Xue-Mei, HOU Chao, WANG Xue-Zheng

(College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: WC- η (*i.e.* $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, etc) composite powder was synthesized by *in situ* reduction and carbonization reactions using tungsten oxide, cobalt oxide and carbon black as raw materials. Mean particle size of the as-synthesized composite powder is about 155 nm. Thermal spraying powder with a high density and an excellent flowability was prepared using WC- η composite powder by agglomeration and heat-treatment. Cemented carbide coatings were then fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying technique using nanostructured and commercially available low-carbon WC-12Co thermal spraying powders as feedstock. The results show that equiaxed W_2C particles form at certain amount in the nanostructured coating while cracks propagate mainly along grain boundaries and phase interfaces. However, the micron-structured coating still contains W besides W_2C , which mainly distribute in outer surface of WC grains. The micron-structured coating has stronger tendency to get transgranular fracture. As a result, the cracks go forward along a relatively straight path. Due to higher density, finer grain size and much larger in-

收稿日期: 2016-11-25; 收到修改稿日期: 2016-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(51601004); 北京市自然科学基金重点项目(2131001); 北京市自然科学基金(2154045)

National Natural Science Foundation of China (51601004); Beijing Natural Science Foundation (2131001, 2154045)

作者简介: 杨 涛(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: yt2014@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 宋晓艳, 教授. E-mail: xysong@bjut.edu.cn

interface area, the nanostructured coating has simultaneously higher hardness and fracture toughness as compared to the micron-structured coating. After immersion into molten zinc for 200 h, the micron-structured coating suffers from more serious cracking along the directions perpendicular and parallel to the interface between coating and substrate, which causes the large-scale exfoliation of coating material and the corrosion of substrate. In contrast, zinc diffusion is not observed in the nanostructured coating and only a few cracks perpendicular to the coating/substrate interface are locally produced. Moreover, the inner surfaces of the crack are covered with tungsten and cobalt oxides, which inhibit corrosion of the nanostructured coating in molten zinc. Therefore, the nanostructured coating has a promising corrosion resistance against molten zinc.

Key words: WC- η composite powder; nanostructured coating; toughness; crack propagation path; corrosion resistance to molten zinc

热镀锌工艺以其低成本,方法易行,制备的镀锌零部件在大气、海水、土壤等环境中具有较高的耐腐蚀性能,是目前广泛应用的金属防锈方法之一^[1-4]。但是,热镀锌板生产线中使用的沉没辊、稳定辊等部件长期处于 460~650℃熔融锌或锌铝熔液中,受到活性很强的锌液的腐蚀和渗透,辊面易产生点蚀,形成蚀坑而变得粗糙^[5-6]。沉没辊辊面、轴套在锌液中高速转动,受锌液浸蚀而加速磨损,其实际工作寿命一般只有 15 d^[7-9]。镀锌板表面质量在很大程度上取决于沉没辊的表面质量和耐磨、耐蚀性。因此,开发具有优异耐熔锌磨蚀性能的沉没辊表面防护材料对于延长其使用寿命、提高镀锌零部件的表面质量具有重要意义。

采用超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层对沉没辊进行防护是日本研究人员首先采用的一种防护技术^[10]。但是研究发现^[11],WC-Co 涂层中的粘结剂 Co 以单质形式存在时,锌液会与单质 Co 形成金属间化合物,导致涂层发生快速腐蚀;而当涂层中的粘结相成分为 η 相(如 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等)时,由于 η 相不与锌液反应,可有效地阻止锌液向涂层内部扩散,延缓锌液对涂层的腐蚀,因此用 η 相替代 Co 相的 WC 基涂层有望显著提高沉没辊的使用寿命。考虑到 η 相脆性大,可能诱发裂纹的形核和扩展,导致锌液沿裂纹的扩散,而减少陶瓷基涂层晶粒尺寸是提高其硬度、韧性和耐磨性能的有效途径^[12-14]。由于涂层韧性的提高,在应力(如热喷涂残余应力、摩擦应力、热应力等)作用下涂层内部产生裂纹的概率将大幅降低,以 η 相替代 Co 相的纳米结构硬质合金涂层将显著提高涂层的耐熔锌磨蚀性能。

制备纳米结构 WC- η 涂层的首要环节是合成纳米尺度的 WC- η 粉末。粉末的晶粒大小和成分决定了涂层的力学性能和耐熔锌腐蚀性能。本工作采用本研究组开发的原位反应法制备纳米 WC- η 复合粉^[15-16],此

方法工艺流程短,反应温度低,制备的复合粉物相纯净。复合粉末进行团聚造粒后,利用超音速火焰喷涂技术制备纳米结构 WC 基涂层,与传统粗晶 WC- η 涂层进行了组织结构和性能的比较,并提出了纳米结构涂层的耐蚀性能增强机理。

1 实验方法

1.1 原料粉末

喷涂粉末分别采用微米结构低碳 WC-12Co 粉末和纳米结构低碳 WC-12Co 粉末,其中微米结构喷涂粉末购买自 H.C. Starck 公司,牌号为 AMPERH 512;纳米结构喷涂粉末采用本研究组开发的原位反应法制备^[15-16]。以微米级蓝钨($\text{WO}_{2.9}$)、四氧化三钴(Co_3O_4)和炭黑(C)为原料,按比例混合后,采用真空原位还原碳化反应一步合成得到纳米 WC- η 复合粉。利用离心喷雾干燥设备对制备的纳米 WC- η 复合粉末进行喷雾造粒,然后采用 GSL-1600X 管式炉在氩气保护下对喷雾干燥粉末进行 1200℃保温 5 h 的热处理,对热处理之后的粉末进行筛分获得粒径合适的热喷涂粉末。两种粉末的粒径分布均为 15~45 μm 。

1.2 超音速火焰喷涂

为了模拟沉没辊实际工作条件,以 316 不锈钢为基体材料,试样尺寸为 $\phi 16 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,试样的一侧端部被加工成半球面,以利于喷涂沉积涂层将基材完全包覆。喷涂前先用丙酮对基体进行除油,再对基体进行喷砂处理使其表面粗化。喷涂设备采用美国普莱克斯公司 JP5000 型超音速火焰(HVOF)喷涂系统。表 1 为 HVOF 喷涂工艺参数。

1.3 组织观察与性能分析

采用井式炉进行熔融锌腐蚀实验,将锌粉颗粒置于石墨坩埚中加热至完全熔化,锌液温度控制在

表 1 涂层喷涂工艺参数
Table1 Spraying parameters of both coatings

Kerosene/ GPH	Oxygen/ SCFH	Distance/ mm	Carrier gas/ SCFH	Feed rate/ (r·min ⁻¹)
6.0	2000	380	23	6.2

(460±10)℃, 将两组涂层试样完全浸没在锌液中。在试验过程中, 及时清理石墨坩埚中的锌渣并维持熔融锌的液面高度, 最后对腐蚀 200 h 后的涂层试样进行组织结构检测分析。

采用碳硫分析仪(LECO CS844)测定复合粉的碳含量。采用维氏硬度仪测量试样的显微硬度和韧性。硬度采用 300 g 载荷, 韧性采用 3 kg 载荷, 加载时间均为 15 s。基于 EVANS 等开发的模型计算涂层断裂韧性^[17], 即 $K_{IC} = 0.079 \cdot \frac{P}{a^{3/2}} \cdot \lg(4.5 \frac{a}{c})$, 式中, P 为施加的载荷(N); a 为压痕的半对角线长度(μm); c 为裂纹尖端至压痕中心的距离(μm), 该公式需满足 $0.6 \leq c/a \leq 4.5$ 。采用日本理学 Rigaku IV ultimate 型 X 射线衍射仪分析复合粉末及涂层的物相; 采用 Nova NanoSEM 200 高分辨扫描电镜观察粉末和涂层形貌及组织结构, 并结合 EDS 分析各元素在涂层中的分布情况。根据背散射扫描电镜照片中各相及孔隙衬度的不同, 采用 Image-Pro Plus 软件表征热喷涂粉末和涂层中的不同相和孔隙率。

2 结果分析与讨论

2.1 粉末形貌及相组成

图 1 所示为原位合成的 WC-η 复合粉末的显微形貌及其粒径分布图, 由图可知, 粉末颗粒尺寸均匀, 经统计得到平均粒径约为 155 nm。复合粉末中

有部分颗粒团聚在一起, 这是因为原位反应法制备的粉末颗粒尺寸小, 比表面积大, 表面能高, 相邻的细小颗粒表面发生原子扩散, 进而产生一定程度的固相焊合形成较大团聚体。

图 2 所示是利用原位合成的纳米复合粉末为原料制备的纳米结构和商业化的微米结构低碳 WC-12Co 粉末的物相检测结果。由 XRD 图谱可知, 纳米结构低碳 WC-12Co 粉末由 WC 和 Co₃W₃C 相组成, 不含其他相; 而微米结构粉末除了 WC 和 Co₃W₃C 相外, 还含有一定量的 Co₆W₆C 相。通过碳硫分析仪测得纳米结构和微米结构低碳 WC-12Co 粉末的碳含量分别为 4.20%和 3.91%。由于微米结构粉末的总碳含量较低, 导致其中存在少量的 Co₆W₆C 相。

图 3(a, b)为优化的团聚造粒工艺下制备的纳米结构低碳 WC-12Co 热喷涂粉末的显微形貌, 粉末呈球形或类球形。图 3(b)给出了单个纳米结构喷涂粉末颗粒的截面组织, 从图中可以看到, 喷涂颗粒结构致密, WC 颗粒(亮色区域)和 η 相(较暗区域)分布均匀。图 3(c)为微米结构粉末的形貌, 可以看到, 粉末大多为破碎的球形颗粒和碎屑形的颗粒, 颗粒内部含有较多的孔隙。在超音速火焰喷涂过程中, 粉末颗粒的形状不规则直接影响到进料稳定性, 而孔隙率高在喷涂过程中更容易导致 WC 的分解脱碳^[15]。

2.2 涂层相组成

采用超音速火焰喷涂工艺喷涂纳米和微米结构 WC 涂层的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, 两种涂层的主相仍为 WC, 但 WC 出现了不同程度的分解和脱碳。纳米结构涂层包含 WC、W₂C、Co₃W₃C 和少量的 Co₃W₉C₄、Co₂W₄C 相, 而微米结构涂层中主要有 WC、W、W₂C 及少量的 Co₂W₄C

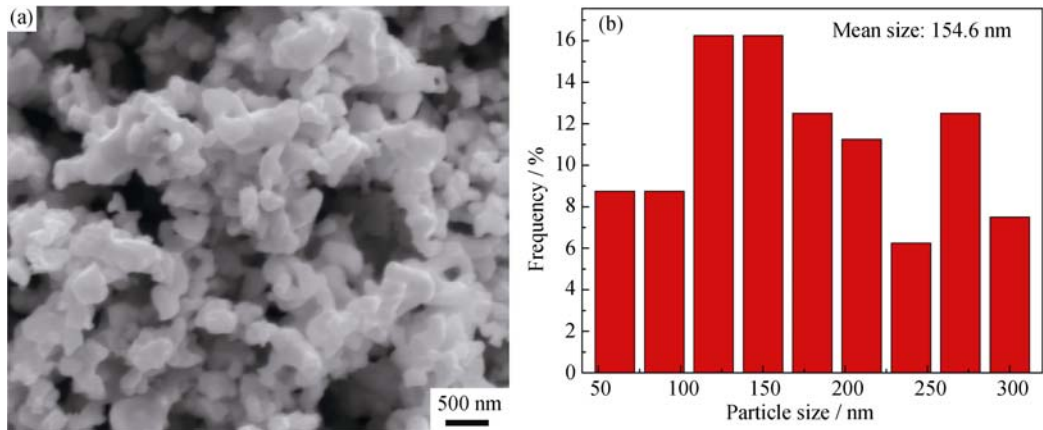


图 1 原位合成的 WC-η 复合粉末的显微形貌(a)及其粒径分布(b)
Fig. 1 Morphology (a) and particle size distribution (b) of the *in situ* synthesized WC-η composite powder

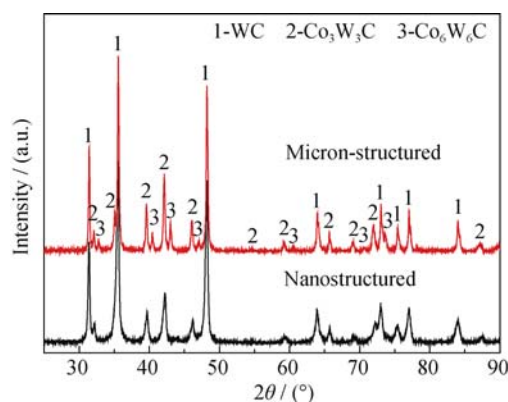


图 2 纳米和微米结构低碳 WC-12Co 热喷涂粉末的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of nano- and micron-structured WC-12Co thermal spray powders with low amount of carbon

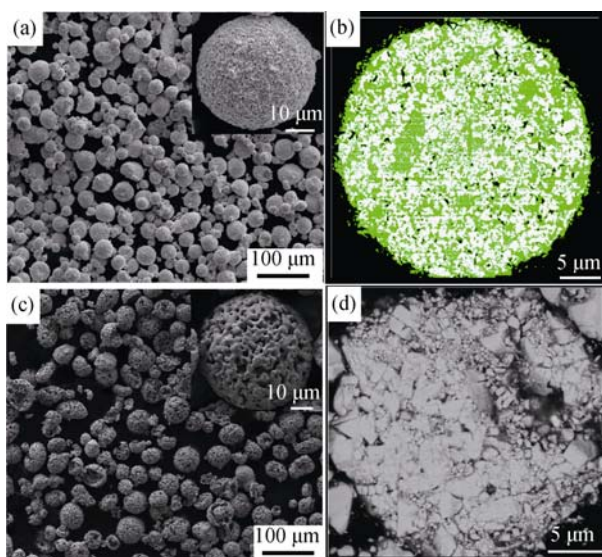


图 3 优化的团聚造粒工艺下制备的纳米结构低碳 WC-12Co 热喷涂粉末和商用微米结构喷涂粉末的显微形貌

Fig. 3 Morphologies of nanostructured low-carbon WC-12Co thermal spray powder with prepared under optimized granulation process and commercially available micron-structured counterpart

(a) Nanostructured feedstock powder; (b) Cross-sectional microstructure of a single nanostructured spray particle with WC phase marked in white, η phase marked in green and pores marked in black; (c) Micron-structured feedstock powder; (d) Cross-sectional microstructure of a single micron-structured spray particle

相。值得注意的是, W_2C 相在纳米结构涂层中的含量远高于微米结构涂层。这主要是由于纳米尺度的 WC 颗粒在高温焰流中更易溶解于 Co 粘结相^[16], C 原子扩散至熔体边缘与焰流中的氧反应产生 CO 或 CO_2 气体而丢失, 在喷涂粒子冷却时由于 Co 相中钨碳平衡的破坏, 只能析出 W_2C 、W 或 η 相。而微米级 WC 颗粒通常只有边缘部分溶解于 Co 粘结相中, Co 熔体中 W 和 C 原子浓度明显低于纳米结构喷涂粉末, 并且微米结构喷涂颗粒的孔隙度明显高于纳

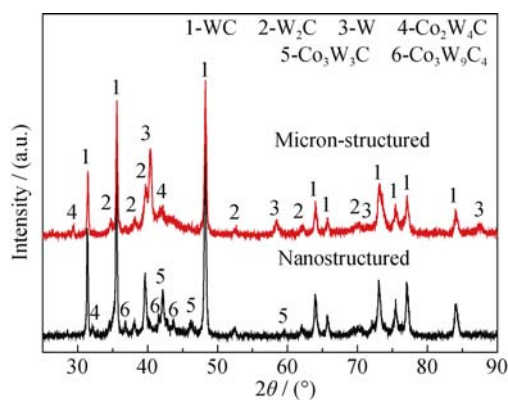


图 4 HVOF 喷涂纳米和微米结构 WC 基涂层的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of HVOF sprayed nanostructured and micron-structured WC-based coating

米结构喷涂颗粒(如图 3a 和 c), 在喷涂工艺参数相同的情况下, 单个喷涂颗粒中氧的浓度也较高。这就导致微米结构粉末在热喷涂时 Co 粘结相中溶入的较低含量的 C 处于较高浓度的含氧气氛中, 结果导致 C 原子的大量丢失, 冷却时析出 W 相。

2.3 涂层显微组织

涂层显微组织如图 5 所示, 从图 5(a)可以看出, HVOF 喷涂制备的纳米结构硬质合金结构涂层具有非常高的致密性, 通过 Image-Pro Plus 软件统计得到其孔隙率约为 $(0.3 \pm 0.08)\%$ 。与微米结构粉末相比, 纳米尺度的 WC 颗粒表面活性高且熔点低, 在喷涂时具有更好的平铺性, 因此制备的纳米结构涂层的致密性高。上述结果也表明纳米结构喷涂粒子到达基体时已具有较高的动能和热焓值, 对基体的撞击作用强, 得到了充分变形, 因而获得结构致密的涂

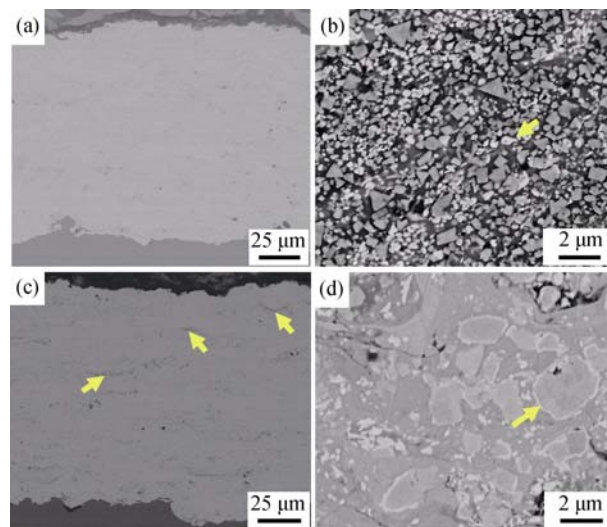


图 5 两种涂层的 SEM 照片
Fig. 5 SEM microstructures of two kinds of coatings
(a, b) Nanostructured coating; (c, d) Micron-structured coating

层。另外, 由于 WC 和 η 相是原位生成的, 喷涂制备的纳米结构 WC 基涂层中各相分布均匀, 没有观察到“Co 池”现象。纳米结构涂层(见图 5(b))中灰色衬度的颗粒为 WC 相, 局部区域分布的等轴亮白色颗粒为 W_2C 相, 绝大部分 W_2C 颗粒粒径在 100 nm 左右, 少量长大至几百纳米。该亮白色衬度的颗粒数量远多于微米结构涂层。初始复合粉末中的 WC 和 η 相在涂层沉积过程中经高温喷涂焰流熔化发生脱碳, 并在基体上快速凝固析出了高温条件下更稳定的 W_2C 相。由于喷涂粒子冷却速度极快, 因此析出的绝大多数 W_2C 颗粒具有纳米结构和等轴形貌。由于相同喷涂工艺条件下微米级 WC 颗粒熔化程度小于纳米级颗粒, 制备的微米结构硬质合金涂层(图 5(c))中存在明显的层状结构, 表明其层间结合较差。从高倍组织中(图 5(d))还可观察到 WC 颗粒尺寸分布不均匀, 其中存在一些极小的碎屑状颗粒, 这可能是由于大颗粒与基材碰撞时发生破碎所致。结合前文关于粉末脱碳机理的分析, 推测可知微米结构涂层中灰色衬度的 WC 颗粒边缘包裹的一层亮白色衬度相为 W。

2.4 涂层力学性能分析

图 6 为 HVOF 喷涂所得两种涂层的硬度和断裂韧性, 从图中可以看到, 相对于微米结构涂层, 利用原位合成纳米 WC- η 复合粉制备的纳米结构硬质合金涂层在硬度提高 11% 的情况下, 断裂韧性仍然提高了 20%。其硬度提高可以归因于 WC 晶粒尺寸的减小和 W_2C 含量的增多。据报道, W_2C 的硬度(HV=29.4 GPa)比 WC (HV=23.5 GPa)更高^[18], 且显著高于 W(HBS=350)^[19]。而微米结构涂层中 WC 脱碳主要转变为 W, 因此硬度有所下降。此外, 纳米结构涂层硬度值的波动幅度明显小于微米结构涂层, 说明其具有更均匀的显微组织(参见图 5(b)和(d))。

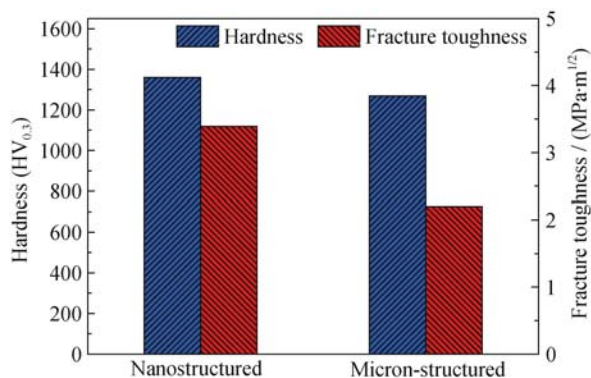


图 6 两种涂层的硬度和断裂韧性

Fig. 6 Hardness and fracture toughness of two kinds of coatings

图 7 给出了两种涂层截面上所制造压痕的典型形貌及裂纹扩展显微结构图。由图 7 可知, 裂纹均沿着平行于涂层和基体结合界面的方向扩展。对于微米结构涂层, 裂纹长度和宽度明显大于纳米结构涂层, 且裂纹扩展路径较为平滑, 而纳米结构涂层的裂纹扩展路径呈“锯齿状”, 如图 7(b)插图所示。纳米结构涂层中裂纹主要沿 WC/Co 界面或在 Co 粘结相内扩展, 而微米结构涂层中还存在一定比例的穿晶断裂, 如图 7(d)虚线框所示。由前述分析可知, HVOF 喷涂制备微米结构涂层中部分 WC 颗粒表面包裹着厚度约为 100 nm 的 W/ W_2C 相, 其生成经历了 WC 的溶解-氧化-析出过程, 由于核壳相热膨胀系数的不同, 不可避免地在相界面处存在热应力^[20-21], 且由于粗大 WC 颗粒的熔化比例小, 与基体剧烈碰撞时变形程度有限, 内部位错的运动极易导致应力集中, 当裂纹扩展到粗大 WC 晶粒时, 裂纹易于在晶粒表面形核引起穿晶断裂。在纳米结构涂层中, 绝大多数的缺碳相为等轴的纳米 W_2C 颗粒, 主要是在热喷涂冷却时从 Co 粘结相中析出, 由于与基体不存在剧烈的碰撞, 且受晶粒尺寸限制, 纳米级 WC、 W_2C 颗粒内部不易产生位错的形核和应力集中, 一方面使得硬质相穿晶断裂的概率显著降低, 另一方面大大增加了硬质相/粘结相的相界面积, 可以吸收更多的裂纹扩展能量, 使裂纹沿晶扩展抗力增加, 进而提高涂层的断裂韧性。

2.5 涂层的耐熔锌腐蚀性能

图 8 给出了 HVOF 喷涂商业化微米结构粉末制备的硬质合金涂层在熔锌中浸泡 200 h 后的显微组

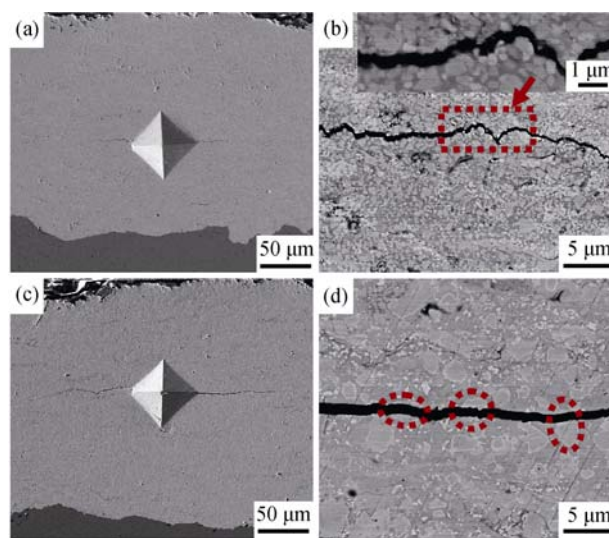


图 7 两种涂层上压痕的典型形貌及裂纹扩展路径

Fig. 7 Typical morphologies of indentations applied on both coatings and its corresponding crack propagation paths (a, b) Nanostructured coating; (c, d) Micron-structured coating

织和能谱分析结果。从图 8 可知, 微米结构涂层中产生了大量的裂纹, 裂纹主要沿垂直和平行于涂层与基材界面方向扩展, 在部分区域涂层已经与基材发生剥离。图 8(a)中虚线框标记区域的能谱分析结果显示, 裂纹间隙位置检测到 Fe 和 O 的富集, 表明涂层开裂面发生了一定程度的氧化, 且该涂层试样局部位置的基材已经发生了腐蚀, 剥落的 Fe 颗粒游离至层间裂纹处。分析微米结构涂层中裂纹产生的原因, 其中垂直于涂层与基材界面的裂纹很可能是由于涂层和基材热膨胀系数的不匹配(本文所用低碳钢基材的热膨胀系数约为 WC 基涂层热膨胀系数的 2~3 倍), 在 460℃ 的熔融锌液中因热应力的释放导致涂层发生纵向开裂; 平行于涂层与基材界面的裂纹则可能是由于熔锌在毛细作用下沿层间孔洞或微裂纹向前渗透, 导致层间开裂。从图 5(c)可见, Co 粘结相分布不均匀形成了较多的“Co 池”(参见图 5(c)箭头所示), 这些区域易遭受熔锌腐蚀产生微裂纹。而粗大 WC 颗粒在喷涂时的熔化程度有限、可变形量小, 难以适应喷涂粒子的扁平化过程, 导致层片间存在较多的微孔洞(参见图 5(d))。熔融锌沿着层间间隙渗透, 萌生的裂纹会沿着层间快速横向扩展, 互相连通并抵达表面, 导致涂层呈片状剥落。微米结构涂层韧性较差, 释放应力集中的能力较弱, 使裂纹更易产生与扩展。

图 9 给出了 HVOF 喷涂纳米结构低碳 WC-12Co 粉末制备硬质合金涂层在熔锌中浸泡 200 h 后的截面显微组织和能谱分析结果。从图 9(a)可知, 纳米结构涂层经过长时间腐蚀后与基体之间仍保持紧密

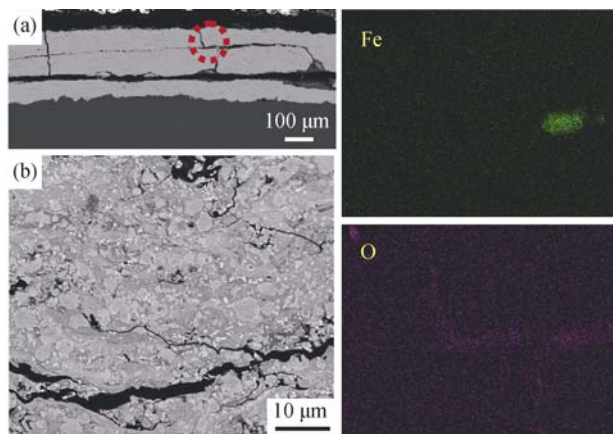


图 8 微米结构硬质合金涂层在熔锌中浸泡 200h 后的显微组织及局部区域的能谱分析

Fig. 8 Microstructures of the micron-structured cemented carbide coating after immersion into molten zinc for 200 h and EDS analyses at local areas of the coating

(a) Interlayer fracture of the coating and Fe and O distributions at a local area of the crack, and (b) locally magnified image of (a)

的结合, 涂层的厚度并未发生显著降低, 其显微组织与腐蚀前相比没有发生明显变化。通过对靠近涂层表面的区域进行能谱分析(参见图 9(c))知, 涂层中未检测到 Zn 的存在, 表明熔锌没有渗透进涂层或与 Co 粘结相发生化学反应, 从侧面反映出制备涂层中不含单质态 Co 相, Co 粘结相是以 η 相等化合态形式存在。不过纳米结构涂层出现了少量的贯穿性裂纹(参见图 9(b))。对该裂纹进行能谱分析发现, 裂纹处 O 含量明显增多, 但并没有检测到 Zn(参见图 9(d)), 从形貌上看已完全被钨钴氧化物填充, 表明类似裂纹并不是由于熔锌的渗透而产生的, 而可能是由于纳米结构喷涂颗粒熔化程度大, 在基材上凝固后, 体积收缩程度较大, 在平行涂层/基材界面方向产生了一定程度的拉应力, 同时涂层与基材热膨胀系数不匹配也会产生一定的拉应力。在这些应力的综合作用下, 涂层表面萌生少量的裂纹, 并向垂直于基材方向扩展, 由于开裂面表面能高、易于氧化, 裂纹间隙被氧化物覆盖反而抑制了熔锌向内部的渗透。从涂层整体腐蚀情况看, 这种腐蚀特征所占比例较少。纳米结构涂层中没有观察到横向裂纹, 表明其层间结合相对于微米结构涂层更为紧密, 且由于韧性较好可有效缓解局部应力集中。相对于微米结构涂层, 利用纳米结构低碳 WC-12Co 粉末制备涂层具有更好的耐熔锌腐蚀性能。

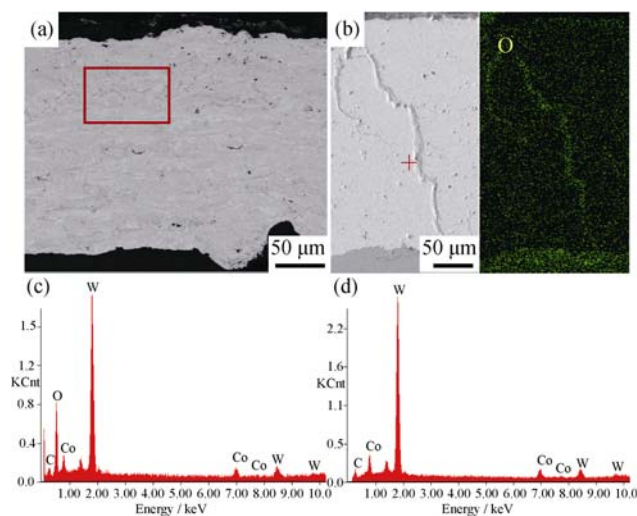


图 9 纳米结构 WC- η 涂层在熔锌中浸泡 200 h 后的 SEM 照片及局部区域的能谱分析结果

Fig. 9 Microstructure of the nanostructured WC- η coating after immersion into molten zinc for 200 h and EDS analysis at local areas of the coating

(a) Typical microstructure; (b) Locally generated crack and oxygen distribution in the center of the crack; (c) Elemental analysis of the rectangular region in (a); (d) Elemental analysis of the region marked with “+” in (b)

3 结论

采用原位反应合成技术制备出不含单质态 Co 相的纳米 WC- η 复合粉, 粉末平均粒径为 155 nm, 以此复合粉为原料经优化的团聚造粒工艺制备得到具有优良热喷涂适用性的喂料粉末, 并将其与商用微米结构粉末制备涂层进行了组织结构和耐熔锌腐蚀性能的比较, 得到以下结论:

1) 以纳米结构低碳 WC-12Co 粉末制备的涂层中生成了一定量等轴状 W_2C 相, 而微米结构涂层中除 W_2C 外还含有较多的 W 相, 主要分布在 WC 颗粒表面, 这是由于微米级 WC 熔化不充分、且喷涂颗粒孔隙度高所致;

2) 纳米结构涂层中裂纹主要沿晶界或相界面扩展, 由于组织致密、晶粒细小、界面积大, 相对微米结构涂层同时具有更高的硬度和断裂韧性;

3) 微米结构涂层由于层间结合差, 在毛细作用下熔锌不断渗透使涂层中产生了较多的横向和纵向裂纹, 造成材料的大面积脱落, 并导致基材发生了腐蚀。与之相比, 纳米结构涂层中没有发生锌的浸蚀, 但由于喷涂过程中更高的残余应力和热膨胀系数的不匹配在局部产生了少量纵向裂纹, 裂纹间隙被钨钴氧化物所填充, 反而抑制了熔锌对涂层的腐蚀, 因此纳米结构涂层表现出更高的耐熔锌腐蚀性能。

参考文献:

- [1] SHE JUN, REN XIAN-JING, YU YUE-GUANG, *et al.* Advance in research on surface corrosion-resistant of sink roll in galvanization. *Materials Review*, 2006, **S2**: 429–435.
- [2] 冶金工业部统编. 钢丝生产(中级本, 下册). 北京: 冶金工业部, 1986: 86.
- [3] 陈厚载. 热镀锌技术(1000 例). 上海: 上海交通大学出版社, 1994: 1–3.
- [4] HALES C E. Galvanizing revitalizes county bridges. *Public Works*, 1984, **115**(7): 57–63.
- [5] FAN ZI-SHUAN. The mechanism and countermeasure of molten zinc corrosion of sink roll in hot dip galvanizing bath. *Thermal Spray Technology*, 2010(01): 1–7.
- [6] TOWNSEND H E. Continuous hot dip coatings. *Surface Engineering*, 1994, **5**: 339–348.
- [7] DENG CHUN-MING, LIU MIN, ZENG CUI-LI, *et al.* R&D status of corrosion-resistant thermal spray coating to molten Zn. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2011(06): 453–456.
- [8] ZHANG K, BATTISTIN L. Sliding wear of various materials in molten zinc. *Materials Science and Technology*, 2002, **18**: 1551–1560.
- [9] LI DE-YUAN, XIE TIAN-NAN, YIN YAN-DONG, *et al.* Zinc corrosion resistant behavior of HVOF sprayed Co based WC coating. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2013(04): 385–389.
- [10] TOMITA T, TATATANI Y, KOBAYASHI Y, *et al.* Durability of WC/Co sprayed coatings in molten pure zinc. *Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan*, 1993, **33**(9): 608–615.
- [11] TANI K, TOMITA T, KOBAYASHI Y, *et al.* Durability of sprayed WC/Co coatings in Al-added zinc bath. *ISIJ International*, 1994, **34**(10): 822–828.
- [12] YIN B, ZHOU H D, YI D L, *et al.* Microsliding wear behaviour of HVOF sprayed conventional and nanostructured WC–12Co coatings at elevated temperatures. *Surface Engineering*, 2010, **26**(6): 469–477.
- [13] MATEEN A, SAHA G C, KHAN T I, *et al.* Tribological behaviour of HVOF sprayed near-nanostructured and microstructured WC-17wt%Co coatings. *Surface and Coating Technology*, 2011, **206**(6): 1077–1084.
- [14] WANG H B, SONG X Y, WEI C B, *et al.* Abrasion resistance enhancement of ultrafine-structured WC-Co coating fabricated by using *in situ* synthesized composite powder. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, **29**(11): 1067–1073.
- [15] WANG H B, SONG X Y, LIU X M, *et al.* Effect of heat-treatment of spray-dried powder on properties of ultrafine-structured WC–Co coating. *Surface and Coating Technology*, 2012, **207**: 117–122.
- [16] LIU W B, SONG X Y, ZHANG J X, *et al.* Thermodynamic analysis for *in situ* synthesis of WC–Co composite powder from metal oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **109**(2/3): 235–240.
- [17] LIU Y R. Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina-titanium coating. *Surface and Coating Technology*, 2003, **167**: 68–76.
- [18] MA NING, CHENG ZHEN-XIONG, WU HUAN-TAO, *et al.* Effects of structure of feedstock powders on the microstructure and properties of HVOF sprayed WC-Co coatings. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, **12**: 3219–3223.
- [19] YE WEI-CHANG, LIANG PING. Machining of tungsten and its alloy. *Cemented Carbide*, 2004(01): 52–55.
- [20] MARI D, KRAWITZ A D, RICHARDSON J W, *et al.* Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction. *Materials Science & Engineering A*, 1996, **209**(1/2): 197–205.
- [21] WANG Z P. Residual stress evaluation of thermal sprayed coatings by a modified method. *China Welding*, 1998, **7**(2): 130–138.