

## 纳米 WC 与 CeO<sub>2</sub> 对陶瓷涂层组织和性能的影响

国洪建, 李建国, 巩天浩, 冀静

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**[摘要]** 以水轮机叶片的工作条件为背景, 将纳米 CeO<sub>2</sub> 与纳米 WC 添加到 Fe-WC 金属陶瓷喷涂材料中, 采用等离子喷涂方法制备涂层。对涂层进行显微组织分析及耐磨性和结合强度等试验, 探讨纳米 CeO<sub>2</sub> 和纳米 WC 对喷涂层组织、耐磨性及结合强度的影响, 以便制备性能优良的喷涂层用于水轮机叶片的保护, 结果表明: 将适量的纳米 CeO<sub>2</sub> 与纳米 WC 粉末添加到 Fe-WC 涂层中, 可以改善喷涂层的组织, 提高喷涂层的结合强度、耐磨性。

**[关键词]** 金属-陶瓷涂层; 显微组织; 耐磨性; 结合强度

**[中图分类号]** TG174.453

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)06-0039-02

### Effect of Nanometer WC and CeO<sub>2</sub> Powder on the Structure and Properties of Ceramic Coating

GUO Hong-jian, LI Jian-guo, GONG Tian-hao, JI Jing

(College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolian University of Technology, Hohhot 010051, China)

**[Abstract]** In the background of work condition of water turbine, the nanometer CeO<sub>2</sub> and nanometer WC powder were added into metal-ceramic coating materials, the composite coating was manufactured by the plasma spraying. The microstructure, wear resistance, adhesion strength of the coating were studied, the influence of the nanometer CeO<sub>2</sub> and nanometer WC powders on the composite coating were researched, with a view to making high-performance thermal spraying coating for the protection for water turbine. The result shows that with suitable addition of the nanometer CeO<sub>2</sub> and nanometer WC powder in the metal-ceramic coating, the microstructure of the spraying coating can be refined, the adhesion strength and wear resistance of the coating can be increased.

**[Key words]** Metal-ceramic coating; Microstructure; Wear resistance; Adhesion strength

## 0 引言

在我国, 水电装机容量已经突破一亿千瓦, 跃居世界第一, 目前水电占国内已有发电量的 25% 以上<sup>[1]</sup>。但是, 我国的水电发电机组多数是在地形高差悬殊、河流落差大、泥沙含量高的特殊地域环境条件下工作, 这种运行工况对水电站水轮机过流部件的磨损破坏十分严重, 这也是一个国内外至今尚未解决的复杂难题。为提高发电效率, 减少水轮机过流部件由于高流速、高含沙量水流冲刷磨损导致的停机、检修、维修, 我国的科学工作者进行了长期的试验研究, 已经取得了许多成就。本文在含沙水流条件下材料磨损机理研究、耐磨材料研究成果的基础上, 以水轮机叶片的工作条件为背景, 将纳米 CeO<sub>2</sub> 与纳米 WC 添加到 Fe-WC 金属陶瓷材料中, 采用等离子喷涂方法制备涂层, 研究了纳米 CeO<sub>2</sub> 和纳米 WC 粉末对 Fe-WC 喷涂层组织及性能的影响, 确定了纳米 CeO<sub>2</sub> 和纳米 WC 粉末在涂层中的最佳添加量。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

以 Fe-WC 金属陶瓷涂层材料为基础粉末, 并添加纳米级 WC、CeO<sub>2</sub>, 用 Ni-Al 作为打底层材料。试样的基材为 Q235 钢和 45 钢, 试验试样尺寸规格分别为  $\phi 20\text{mm} \times 18\text{mm}$  和  $\phi 40\text{mm} \times 50\text{mm}$ 。

### 1.2 试验方法

利用正交试验方法设计涂层成分, 利用正交分析法分析涂层耐磨性及结合强度试验结果, 采用型号为 GDP-50 的等离子喷涂设备制备涂层, 喷涂工艺参数: 侧送粉方式, 喷涂距离为 100 ~ 200mm, 电流为 330 ~ 380A, 电压为 80V。在型号为 MM-W1 的立式万能摩擦磨损试验机上进行耐磨性试验, 利用型号为 SHT4605 的微机控制电液伺服万能试验机进行结合强度试验, 利用德国蔡司 AXIOSKOP50 型金相显微镜观察显微组织。

## 2 试验结果分析

### 2.1 显微组织分析

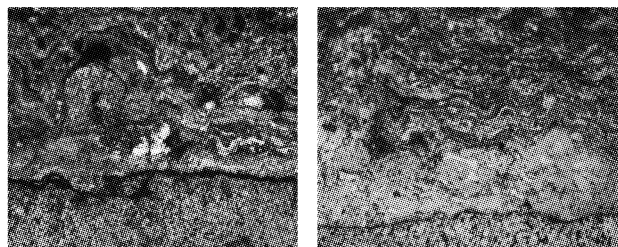
在金相显微镜下观察涂层显微组织, 如图 1 所示, 视野中涂

**[收稿日期]** 2008-09-10

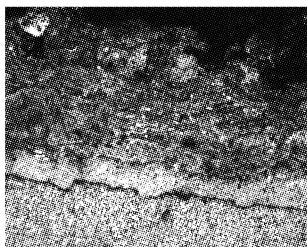
**[基金项目]** 教育部春晖计划项目 (Z2004-1-15004)

**[作者简介]** 国洪建 (1984-), 男, 山东菏泽人, 在读硕士, 主要从事纳米材料在热喷涂中应用的研究。

层分为3层:下部为基体 Q235 的组织,中间为打底层 Ni-Al 的组织,上层为金属陶瓷涂层的组织。由图1中添加不同含量纳米粉体的涂层显微组织照片可知,当纳米 CeO<sub>2</sub> 含量由1%增加到3%、纳米 WC 由2%增加到6%时,涂层的组织明显细化,涂层中扁平粒子间搭接严密,涂层致密平整,内部结合较好;当纳米 CeO<sub>2</sub>、纳米 WC 含量分别增加到5%、10%时,涂层组织反而变得较粗大。



a 添加 1% 纳米 CeO<sub>2</sub>、2% 纳米 WC b 添加 3% 纳米 CeO<sub>2</sub>、6% 纳米 WC



c 添加 5% 纳米 CeO<sub>2</sub>、10% 纳米 WC

图1 涂层显微组织

Figure 1 The microstructure of the coating

由此可见,随纳米粉体加入量的不同,涂层的显微组织也发生变化,说明纳米粉体的加入影响了金属陶瓷涂层的组织状态。当纳米 CeO<sub>2</sub>、纳米 WC 的添加量分别为3%和6%时,涂层组织得到细化,喷涂层组织均匀分布,致密性提高。

分析认为:由于稀土是内吸附物质,多数聚集在晶界表面,净化晶界,从而减少了涂层的气孔和夹杂,加之纳米粒子的表面效应,故纳米 CeO<sub>2</sub> 具有很高的化学活性,极易与其它原子相结合而形成稳定的化合物。一方面,这些化合物为非自发形核提供了现成基底而提高了形核率;另一方面这些化合物吸附于晶界表面阻碍晶粒长大,从而达到细化涂层组织的作用<sup>[2]</sup>。同时当添加一定量的纳米 WC 时,形核质点数量随之增多,提高了形核率,使得涂层组织细化。因此,适量的纳米 CeO<sub>2</sub> 和纳米 WC 有细化涂层组织、改善涂层内部组织的结合状况、降低涂层的孔隙率、提高涂层致密度等作用。

## 2.2 纳米 WC 和 CeO<sub>2</sub> 对涂层耐磨性的影响

利用正交分析法分析耐磨性试验结果,分别以试验中纳米 WC 和纳米 CeO<sub>2</sub> 的添加量为横坐标,以分析结果中涂层在每个添加量上的耐磨性平均值为纵坐标,得到曲线如图2所示。从图中可以看出,纳米 WC 和纳米 CeO<sub>2</sub> 的添加量不同,涂层的耐磨性随之变化,当纳米 WC 添加量为6%时,磨损量最小,耐磨性最好;当纳米 CeO<sub>2</sub> 的添加量为3%时,耐磨性最好。

分析认为:WC 颗粒硬度高,且被 Ni、Fe 等金属熔体润湿,在喷涂过程中温度升高至金属 Fe、Ni 熔点以上时,WC 能熔入这些金属熔体,温度降低结晶时,形成以 Ni、Fe 金属为骨架并嵌

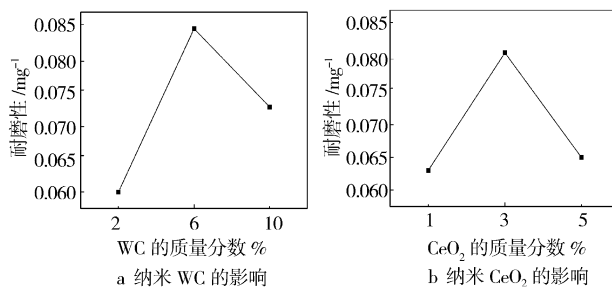


图2 纳米 WC 和 CeO<sub>2</sub> 的含量对涂层耐磨性的影响

Figure 2 The influence of content of nanometre WC and CeO<sub>2</sub> on wear resistance of coating

有 WC 硬质颗粒的涂层<sup>[3]</sup>。同时加入的纳米 CeO<sub>2</sub> 使涂层组织细化,进一步增强了涂层的强度和韧性,保证了金属陶瓷涂层的整体结构强度。弥散分布的硬质相很好地镶嵌在基体 Fe-Ni 中,不易脱落,起到均匀载荷和减摩抗磨作用,磨损抗力显著提高,故明显提高了涂层的耐磨性。

纳米 WC 颗粒的大量晶界和小尺寸效应使纳米 WC 具有很高的表面化学活性,使纳米 WC 弥散分布在涂层中具有弥散强化作用,大大提高了涂层的耐磨性。同时在涂层凝固结晶过程中,纳米 WC 作为结晶晶核,增加了形核质点数量,提高形核率。另外,纳米 CeO<sub>2</sub> 粉末是表面活性物质,纳米 CeO<sub>2</sub> 原子在晶界偏聚,降低了涂层界面张力,使晶粒长大的驱动力减小,抑制了晶粒长大,有效地细化了晶粒,两者的共同作用也大大提高了涂层的耐磨性<sup>[4,5]</sup>。

当添加纳米 WC 和纳米 CeO<sub>2</sub> 的量分别为10%和5%时,由于纳米粉料的添加量过多,喷涂过程中出现了飞溅、堵枪等现象,喷焊粉末流动性变差,喷涂层表面粗糙,造成喷涂层组织疏松且分布不均匀,致使涂层耐磨性下降。

## 2.3 纳米 WC 和 CeO<sub>2</sub> 对涂层结合强度的影响

利用正交分析法分析结合强度试验结果,分别以试验中纳米 WC 和纳米 CeO<sub>2</sub> 的添加量为横坐标,以分析结果中涂层在每个添加量上的结合强度平均值为纵坐标,得到曲线如图3所示。从图中可以看出,随着纳米 WC 和纳米 CeO<sub>2</sub> 添加量的变化,涂层与基体的结合强度均呈先增大后降低的趋势。

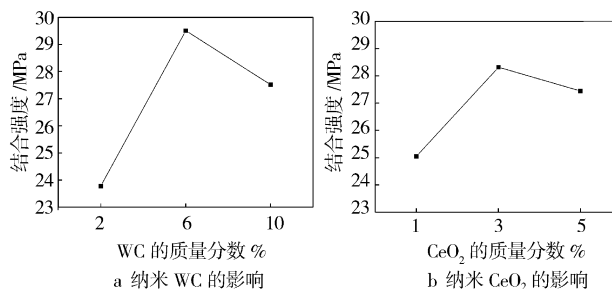


图3 纳米 WC 和 CeO<sub>2</sub> 的含量对涂层结合强度的影响

Figure 3 The influence of content of nanometre WC and CeO<sub>2</sub> on adhesion strength of coating

分析认为:适量纳米 CeO<sub>2</sub> 有利于提高涂层与基体的结合性能,纳米 CeO<sub>2</sub> 颗粒在界面以球状物存在,比表面积大,表面活性强,可以降低熔滴的表面张力,提高熔滴的流动性,加强熔滴对基体的浸润性,从而提高结合强度<sup>[6]</sup>。另外,在喷涂过程

(下转第50页)

会进行脱水缩合生成 Si—O—Al 键,使得杂化涂层比其它有机涂层具有更高的结合力,提高了涂层的耐蚀性能;2) 杂化涂层内部的 Si—O—Si 网络微孔中还存在大量的小分子,主要是纳米 SiO<sub>2</sub> 微粒及 DDS 自聚合生成的笼状小分子,它们具有独特的体积效应与表面效应,对微孔起到堵塞的作用,使电解质离子 (Cl<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>) 对基材的腐蚀过程得到明显抑制;3) 浸泡过程中,由于金属铝的腐蚀性产物 AlCl<sub>3</sub> 容易水解,生成 Al(OH)<sub>3</sub> 等胶体物质,会阻塞涂层表面的细小通道,使 Cl<sup>-</sup> 的扩散困难,这时 EIS 特征表现为涂层电阻  $R_{po}$  和腐蚀反应极化电阻  $R_d$  反而增大。

### 3 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法合成了有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化材料,红外光谱分析表明,有机相和无机相之间通过强的化学键,达到分子级复合。

2) 对有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层进行电化学阻抗研究,表明有机硅/SiO<sub>2</sub> 杂化涂层在 NaCl 溶液中具有优良的耐蚀性。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 李旭华,袁莽龙,王得宁,等. 杂化材料的性能、制备及应用[J]. 功能高分子学报,2000,13(2):211-218
- [2] Ozin G A, Manners I, MacLachlan M J. New faces: polymers and materials [J]. Adv Mater.,2000, 12(9): 675-681
- [3] Zeng Wenxiang, Qiu Wulin, Yang Xuejie, et al. Synthesis and characterization of polyimide from metal-containing (Ba, Sr, Pb, Zn) diamines [J]. Polymer, 1995, 36(19): 3 761-3 765
- [4] Dagani R. Putting the "nano" into composites: from nanoparticles to nanotubes ultrasmall building blocks lead to new and improved properties better performance [J]. Chem. Eng News,1999, 77 (23):25-28
- [5] Hobson S T, Shea K J. Bridged bisimide polysilsesquioxane xerogels: new hybrid organic-inorganic materials [J]. Chem. Matter, 1997, 9 (2):616-623
- [6] Amy L Brunsvold, Timothy K Minton, Irina Gouzman, et al. An investigation of the resistance of polyhedral oligomeric silsesquioxane polyimide to atomic-oxygen attack [J]. High. Performance Polymers, 2004, 16(2):303-318
- [7] Zheng L, Farris R J, Coughin E B, et al. X-ray characterizations of polyethylene polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers [J]. Macromolecules, 2003, (35): 2 375-2 379
- [8] Lee A, Fu B X, Namani M. Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxynetwork glasses [J]. Polymer, 2003, 44(25): 7 739-7 747
- [9] 幸松明,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.818-821
- [10] 闵春英,黄玉东,王磊,等. 溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 杂化有机硅树脂及其耐热性能研究[J]. 化学与黏合,2006,28(6):372-376
- [11] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社,2002.154-166
- [12] Miller J M, Dunn B. Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures [J]. Langmuir, 1999, 15 (3):799-806
- [13] 潘肇基. 有机涂层湿附着力研究[J]. 材料保护,1994,27(2):9-12
- [14] 孟军锋,何敏婷. 特种涂料用环氧改性有机硅树脂[J]. 现代涂料与涂装,2002,15(5):12-16
- [15] Markus Linsenhöler, Karl-Ernst Wirth. An innovative dry powder coating process in non-polar liquids producing tailor-made micro-particles [J]. Powder Technology, 2005, 158(1-3): 3-20
- [16] 胡会利,李宁,程瑾宁,等. 达克罗涂层在海水中的腐蚀电化学阻抗谱行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2007,27(4):197-201
- [17] 胡建平,刘建华. 飞机铝合金镀锌黄环氧酯底漆的电化学阻抗研究[J]. 材料工程,2002,18(6):18-20
- [18] 程志亮,杨秀荣. 电化学交流阻抗技术表征自组装多层膜[J]. 分析化学研究报告,2001,29(1):6-10

(上接第40页)

中分解出的纳米稀土活性原子(Ce)具有脱气、脱氧、脱硫和消除其它有害杂质的净化作用,并改变夹杂物的形态和分布,净化了涂层界面,有效地降低涂层孔隙率,提高涂层的致密度,使涂层与基体的结合得到进一步强化<sup>[7]</sup>。但过量的纳米 CeO<sub>2</sub> 使晶界夹杂物量过多,产生晶界偏析,使晶界脆性增加,致使涂层的结合强度降低。

### 3 结 论

1) 添加适量的纳米 CeO<sub>2</sub>,可细化涂层组织,使喷涂层组织均匀分布,致密性提高,其添加量为 3% 时,喷涂层显微组织细化效果显著。

2) 添加适量的纳米 WC 能够提高喷涂层耐磨粒磨损的性能,其添加量为 6% 时,涂层耐磨性最佳。

3) 添加适量的纳米 WC 和纳米 CeO<sub>2</sub> 能够有效地提高涂层的结合强度。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 顾四行. 水轮机磨蚀与对策[A]. 水机磨蚀论文集[C]. 北京:水利电力出版社,1990.5-7
- [2] 李淑华,刘建敏,邵德春. 稀土对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层组织及性能的影响[J]. 稀土,1999,20(3):37-40
- [3] 邓世钧. 热喷涂高性能陶瓷涂层[M]. 北京:化学工业出版社,2003.164
- [4] 孙永兴. 稀土氧化物添加剂对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等离子喷涂层的影响[J]. 材料保护,2001,34(6):8-9
- [5] Li Muqin, Ma Chen, Shao Dechun, et al. On mechanism of the effect of rare earth on wear-ability of nickel base self-fluxing alloy [J]. Journal of Rare Earths,1991,9(3):3-5
- [6] 白彦玲,贺定勇,张秀英,等. 稀土在热喷涂(焊)中的运用[J]. 世界有色金属,2003,(2):25-27
- [7] 张耀宗,李艳祥,黄剑波,等. 稀土对铁合金喷涂层的成分、组织及各种耐磨性的影响[J]. 洛阳工学院学报,1997,18(3):1-5