

## 纳米和微米 WC/12Co 涂层的电接触强化研究

韩志兵, 朱世根, 齐小犇, 许新军, 丁浩

(东华大学 机械工程学院, 上海 201620)

**[摘 要]** 分别以微米和纳米 WC-12Co 粉末为原料配制液态涂料, 喷涂于 45 钢表面形成预喷涂层, 再利用电接触表面强化技术对预喷涂层进行强化, 获得强化层。观察了强化层的微观形貌, 测定了强化层的硬度, 分析了强化层的相组成和元素组成、抗热震性能。结果表明: 强化层组织致密, 硬度高, 抗热震性能优异; 强化过程中, 预喷涂层与基材间发生了元素扩散, 从而形成了冶金结合; 与微米粉末制备的强化层相比, 纳米粉末制备的强化层有更高的硬度和更好的抗热震性能。

**[关键词]** WC-12Co 涂层; 电接触强化; 抗热震性能; 冶金结合

**[中图分类号]** TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)04-0017-04

## Study on Performance of Nano-WC/12Co and Micro-WC/12Co Coating by Electric Contact Strengthening

HAN Zhi-bing, ZHU Shi-gen, QI Xiao-ben, XU Xin-jun, DING Hao

(College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**[Abstract]** Based on an air spraying method, micro-WC-12Co powder and nano-WC-12Co powder were deposited on 45 steel respectively. Then the electrical contact strengthened equipment was used to remelt the coatings and the enhancement layers were formed on the substrate surface. The microstructure, hardness and thermal shock performance of the enhancement layers were investigated; The chemical composition and phase constitution of the enhancement layers were analyzed. The results show that the microstructure of enhancement layers are compact. And the enhancement layers possess high hardness and excellent thermal shock resistance. In the process of strengthening, the element diffusion in the interface shows that the metallurgical bonding is formed. Through compared with Micro-WC-12Co Strengthening layer, nano-WC-12Co strengthening layer has higher micro-hardness and more excellent thermal shock resistance.

**[Key words]** WC-12Co coating; electric contact strengthening; thermal shock; metallurgical bonding

电接触强化技术是一种高能量密度表面处理技术, 具有操作简单、能量利用率高、加热速度快、工件变形小等一系列优点, 已在表面淬火及表面熔覆领域获得应用<sup>[1-2]</sup>。最新研究表明, 电接触强化能够对热喷涂涂层进行重熔处理, 使其与基体形成冶金结合<sup>[3-4]</sup>。

纳米结构(<100 nm)材料具有不同于传统材料的小尺寸效应、表面效应等独特性能, 存在极大的潜在应用价值, 被广为研究和开发应用。有研究表明, 与常规 WC/Co 涂层相比, 纳米 WC/Co 涂层具有更高的硬度、更好的耐磨性和断裂韧性<sup>[5-7]</sup>, 但制备纳米粉末重熔层的步骤较为复杂, 需经过造粒、热喷涂和重熔等处理, 成本昂贵。文中旨在采用表面粘结技术, 通过空气

喷涂和电接触强化复合工艺取代传统热喷涂工艺和重熔处理工艺, 在基体表面制备重熔层。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

基材采用 45 钢, 尺寸为  $\phi 50 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 。喷涂粉末分别为粒度 15 ~ 60  $\mu\text{m}$  和 50 ~ 200 nm 的 WC-12Co 粉末。

将粉末加入到配制好的粘结剂中, 利用超声波振动和机械搅拌, 形成粉末分散均匀的涂料。采用空气喷涂的方法将涂料喷涂于经过喷砂处理的基材表面,

**[收稿日期]** 2013-03-21; **[修回日期]** 2013-04-15

**[基金项目]** 上海市重点学科建设项目(B602)

**[作者简介]** 韩志兵(1988—), 男, 安徽人, 硕士生, 主攻材料表面强化技术。

**[通信作者]** 朱世根(1963—), 男, 浙江人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属成形与强化。

形成预喷涂层,随后对预喷涂层进行电接触强化处理。电接触强化设备的工作原理如图 1 所示。电极轮在压力的作用下与强化层接触,当工件以一定的速度回转时,在摩擦力的作用下,电极轮也以相同的线速度反方向回转,当电流通过时,电极轮开始对工件表面进行强化处理。电接触强化工艺参数如下:电流 20 kA,工件回转速度 0.5 r/min,电极轮进给速度 1.25 mm/min,压力 700 N。

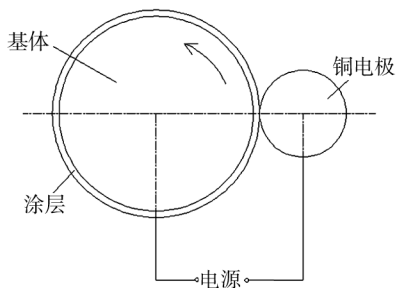


图 1 电接触强化原理

Fig. 1 The strengthening principle of electrical contact

### 1.2 分析及测试手段

试样经过切割、磨光、抛光等工序后,进行表面微观结构观察和性能测试。采用 VHX-1000 型显微镜以及 S-4800 型场发射扫描电镜对强化层与基体结合面的显微形貌进行观察;采用 QUANTAX400 型 X 射线能谱仪分析强化后的元素扩散情况;采用 D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪分析电接触强化后的相组成;采用 HXS-1000A 型显微硬度计测定强化层的硬度,载荷为 0.98 N,加载时间为 10 s;采用 SX2-4-10 型箱式电阻炉进行热震实验,即把不同的试样分别置于箱式炉中加热到 600 ℃并保温 5 min,取出后立即投入水中,待冷却后,将其吹干,观察表面形貌,检查强化层是否产生剥落,若未剥落,重复“加热—水冷”步骤,直至剥落失效,记录热震次数,以此判定电接触强化层与基体间的结合牢固度。

## 2 结果分析及讨论

### 2.1 微米 WC/Co 强化层的组织与形貌

图 2a 为微米 WC/Co 强化层试样的截面金相组织,可以看出,基体表面形成了一层组织致密、分布均匀的强化层,预喷涂时的粘结剂在电接触强化产生的高温作用下燃烧、挥发,强化层中没有出现裂纹、空隙和大的孔洞等缺陷。

图 2b 为微米 WC/Co 强化层与基体结合处的 SEM 形貌,可以看出,基体表面形成了明显的强化层、冶金熔合区以及强化热影响区。强化层组织致密,其内部

熔点较低的 Co 相在强化过程中出现了熔融,均匀地分布于 WC 颗粒之间,并且在局部区域,Co 相和 WC 相开始相互融合。

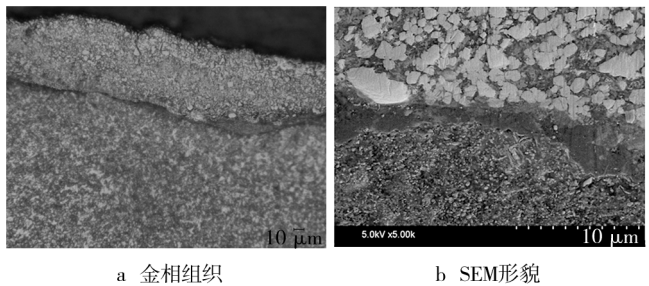


图 2 微米 WC/Co 强化层的形貌

Fig. 2 Metallographic of micro-WC/Co powder strengthened coating

图 3 为微米 WC/Co 强化层的 XRD 图谱。强化层中出现了很少量的  $W_2C$  相,说明在强化过程中有轻微的脱碳出现。另外,强化层中出现了  $Co_3Fe_7$ ,  $CoFe$ ,  $Fe_2W$  及  $Co_3W$  等化合物,这些新相的生成说明在强化过程中出现了元素扩散现象,基体中的 Fe 元素向涂层中扩散,并且在强化层中发生了冶金化学反应,增加了强化层内部的结合强度。

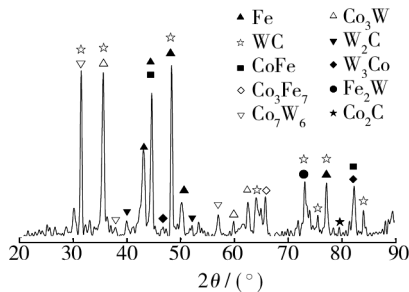


图 3 微米 WC/Co 强化层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of micro-WC/Co strengthened coating

由图 4 可知,在微米 WC/Co 强化层内部以及基体近强化层处,同时出现了 Fe, W, C 和 Co 元素。强化层

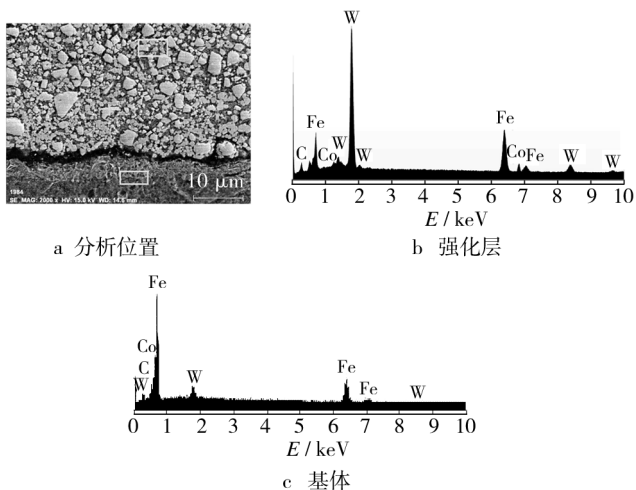


图 4 微米 WC/Co 强化层的 EDS 分析结果

Fig. 4 EDS analysis result of micro-WC/Co strengthened coating

中的 W 含量为 53.56% (质量分数,后同),Fe 含量为 37.49%,C 含量为 3.93%,Co 含量为 4.01%;基体近涂层处的 Fe 含量为 93.34%,W 含量为 4.71%,C 含量为 1.93%,Co 含量为 0.86%。结合强化层的扫描电镜形貌分析,认为在电接触强化过程中,由于压力和瞬间电阻热的双重作用,强化层与基体之间发生了元素扩散,在瞬间高温的条件下,涂层和基体的交界处发生了熔融现象,强化结束后,基体和强化层之间形成了一层冶金过渡层。

## 2.2 纳米 WC/Co 强化层的组织与形貌

纳米 WC/Co 强化层的横截面金相组织和 SEM 形貌见图 5。可以看出:强化层与基体的界面模糊,基体表面形成了一层无夹杂物、致密的强化层;强化层内部的纳米 WC 颗粒出现了熔融、熔化和长大的现象;强化层中有部分棒条状和长条状的结构形成,晶粒较微米粉末强化层的细小。在喷涂过程中,由于纳米颗粒细小,容易在浆料中悬浮,难以沉淀,因此相较于微米 WC-12Co 颗粒,它更容易在试样表面沉积,形成分布均匀的预喷涂涂层。此外,纳米颗粒体积小,比表面积大,相应熔点较低,在瞬间电阻热的作用下,受热充分,粒子的温度高,因此可以更均匀地分散和溶解在 Co 粘结相中,能够在强化过程中完全地进行重熔和再结晶,从而形成致密和高结合强度的强化层。

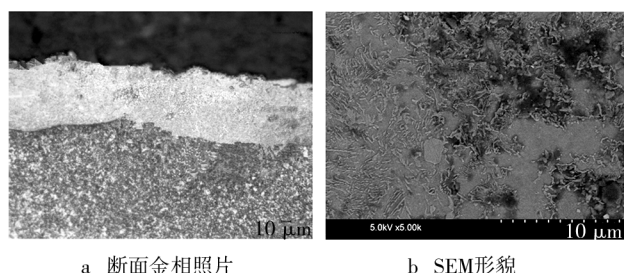


图 5 纳米 WC/Co 强化层的形貌

Fig. 5 Morphology of nano-WC/Co powder strengthened coating

根据图 6 可知,纳米 WC/Co 强化层中出现了  $\text{Co}_3\text{Fe}_7$ ,  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  及  $\text{Fe}_2\text{W}$  等新相。由图 7 可知,纳米 WC/Co 强化层中及基体近涂层处的区域主要由 Fe, W, Co 及 C 等元素组成。强化层中的 W 含量为 50.96%,Fe 含量为 43.87%,C 含量为 2.19%,Co 含量为 2.47%;基体近涂层处的 Fe 含量为 91.57%,W 含量为 6.88%,C 含量为 1.55%,Co 含量为 1.37%。根据 XRD 和 EDS 的分析结果,纳米涂层与基体之间发生的元素扩散比微米涂层显著,纳米涂层强化时,不只是在与基体的交界处产生比较明显的化学元素扩散,而是在整个强化层的内部都出现了比较明显的元素扩散,从而导致没有明显的熔合区出现。

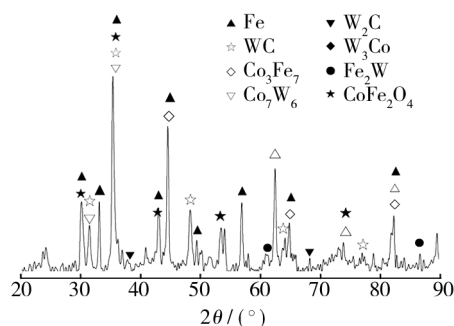


图 6 纳米 WC/Co 强化层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of micro-WC/Co strengthened coating

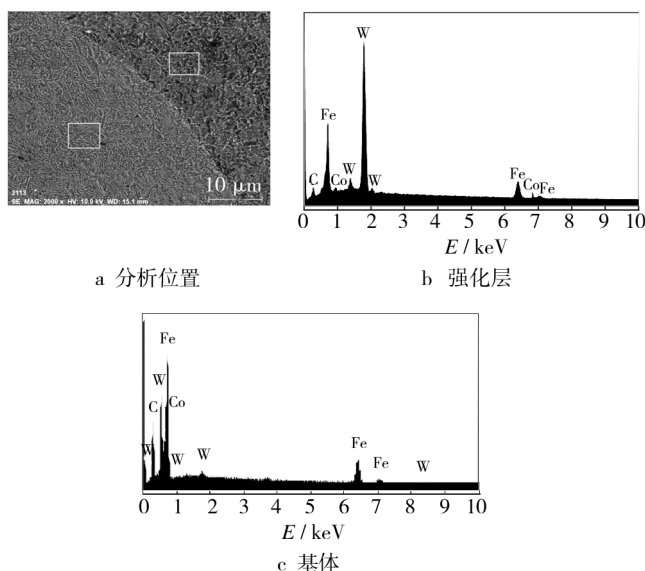


图 7 纳米 WC/Co 强化层的 EDS 分析结果

Fig. 7 EDS analysis result of nano-WC/Co strengthened coating

## 3 强化层的常规性能

### 3.1 显微硬度

强化层的显微硬度测定结果见表 1。微米 WC/Co 强化层的硬度平均值为 1248.2HV0.1,纳米 WC/Co 强化层的硬度平均值达到了 1333.4HV0.1。在强化层中和交界面处的  $\text{Co}_3\text{Fe}_7$ ,  $\text{CoFe}$  及  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  等新相生成,会降低硬质相周围 Co 粘结剂的含量,从而影响强化层的硬度。此外,纳米强化层的硬度高于微米强化层,这可以用 Hall-Petch 公式进行解释。根据 Hall-Petch 公式  $\text{HV} = \sigma_0 + k_0 d^{-1/2}$  ( $d$  为晶粒尺寸,  $\sigma_0$  和  $k_0$  为实验常数),强化层的硬度与晶粒大小相关,晶粒尺寸越小,强化层的硬度越高。但是纳米强化层的硬度只比微米强化层提高了 85.2HV0.1,这主要是由于在纳米涂层强化过程中,重熔效果显著,基体向强化层中扩散了部分元素,对强化层产生了稀释效应,这不利于强化层硬度的提高。

表 1 强化层的硬度

Tab.1 Hardness of strengthened coatings

强化层	硬度 (HV0.1)					
	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	均值
微米 WC/Co	1265.3	1254.1	1246.3	1243.2	1231.9	1248.2
纳米 WC/Co	1355.4	1286.5	1405.3	1335.2	1284.9	1333.4

### 3.2 抗热震性能

抗热震性作为强化层抵抗温度变化能力大小的标志,是强化层热学性质、力学性质的综合表现<sup>[8-10]</sup>。

表 2 给出了热震实验结果。为作比较,同时采用微米 WC-12Co 粉末进行热喷涂和热喷涂+电接触强化处理,热震实验结果一并列于表 2 中。数据表明,电接触强化能够降低热喷涂涂层的孔隙率,增加涂层的结合强度,从而改善涂层的抗热震性能。对比 2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>的数据可知,采用热喷涂和空气喷涂制备预涂层,最终所得强化层的热震性能基本一致,说明强化层的热震性能主要由电接触强化工艺决定。与 3<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>相比,4<sup>#</sup>的热震性能大大改善,说明喷涂粉末颗粒大小是影响强化层抗热震性能的主要因素。纳米涂层在强化时,重熔效果较显著,所以强化层内部以及强化层与基体之间的结合更为牢固,抗热震性能更好;另一方面,根据 Hall-Petch 公式,材料强度和晶粒尺寸关系为  $\sigma_s = \sigma_i + k_y d^{-1/2}$  ( $\sigma_i$  为摩擦阻力,  $k_y$  为晶界对强化贡献大小的钉扎参数或滑移带端部的应力集中系数,  $d$  为晶粒平均直径),在  $\sigma_i$  和  $k_y$  一定的情况下,  $d$  减小,强化层的强度增大,从而不易产生裂纹;再则,形成的裂纹穿过小晶粒比穿过硬质大颗粒困难得多,只能延界面扩展,颗粒越细,界面越多,裂纹扩展所消耗的能量也越多,扩展速度就越慢;因此纳米强化层的裂纹萌生孕育期更长,裂纹扩展速率更慢,抗热震性能更高<sup>[11]</sup>。

表 2 热震实验结果

Tab.2 Thermal shock experiment results

编号	粉末材料	处理方法	出现裂纹 热震次数	剥落热 震次数
1 <sup>#</sup>	微米 WC-12Co	热喷涂	25	31
2 <sup>#</sup>	微米 WC-12Co	热喷涂+电接触	65	138
3 <sup>#</sup>	微米 WC-12Co	空气喷涂+电接触	64	131
4 <sup>#</sup>	纳米 WC-12Co	空气喷涂+电接触	81	163

## 4 结论

1) 先预喷涂,再电接触强化,可以在金属材料表面获得一层与基体结合良好、内部组织致密、无明显缺陷的强化层。

2) 电接触强化时,涂层与基材之间发生元素扩散,形成新的金属间化合物和固溶体,实现了强化层与

基材的冶金结合。

3) 强化层内部质量好,与基体结合强度高。纳米粉末制备的强化层较微米粉末制备的强化层组织更为致密,有更高的硬度和更好的抗热震性。

### [参 考 文 献]

- [1] 李庆华,李付国,娄路亮,等. 局域气氛下电接触瞬态热源表面强化新设备研究[J]. 西北工业大学学报,2000,18(4):649—652.
- [2] STACHOWIAKA G W, BATCHELOR A W. Surface Hardening and Deposition of Coatings on Metals by a Mobile Source of Localized Electrical Resistive Heating[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 57: 288—297.
- [3] 王亚林,朱世根,顾伟生,等. 大电流作用下 45 钢的电接触表面强化研究[J]. 热加工工艺,2010,39(20):142—145.
- [4] WANG Ya-lin, ZHU Shi-gen, GU Wei-sheng, et al. Electric Contact Strengthening to Improve the Bonding between WC-Co Coating and 45<sup>#</sup> Steel Substrate[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(5): 1142—1146.
- [5] 叶雄林,马世宁,李长青,等. 超音速等离子喷涂 WC/Co 纳米结构涂层性能研究[J]. 中国表面工程,2004,17(1): 31—35.
- [6] CHEN Hui, GOU Guo-qing, TU Ming-jing, et al. Characteristics of Nano-particles and Their Effect on the Formation of Nanostructures in Air Plasma Spraying WC-17Co Coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(13): 1785—1789.
- [7] WANG Y, LI C G, TIAN W, et al. Laser Surface Remelting of Plasma Sprayed Nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt% TiO<sub>2</sub> Coatings on Titanium Alloy [J]. Applied Surface Science, 2009, 225(20): 8603—8610.
- [8] 梁波,丁传贤. 氧化锆纳米等离子涂层的结构与热震性能研究[J]. 无机材料学报,2006,21(1): 250—257.
- [9] YANG Yuan-zheng, ZHU You-lan, LIU Zheng-yi. Laser Remelting of Plasma Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Coatings and Subsequent Wear Resistance [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 291(1): 168—172.
- [10] RANGARAJ S, KOKINI K. Multiple Surface Cracking and Its Effect on Interface Cracks in Functionally Graded Thermal Barrier Coatings under Thermal Shock [J]. Journal of Applied Mechanics, 2003, 70(2): 234—245.
- [11] 刘宁. Ti[C, N]基金属陶瓷材料[M]. 合肥:合肥工业大学出版社,2009.