

WC-Co 复合粉末的原位合成及于硬质合金涂层制备中的应用

王海滨, 宋晓艳, 刘雪梅, 王学政, 贺定勇

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: 目的 为解决超细/纳米 WC-Co 热喷涂时易于脱碳等瓶颈问题, 制备具有高的硬度、断裂韧性、耐磨性和表面质量等优异综合性能的超细及纳米结构硬质合金涂层, 并推广其在工业领域中的应用。方法 以原位合成技术批量制备的超细/纳米 WC-Co 复合粉末为原料, 利用团聚造粒技术制备得到具有高球形度和致密性, 并保持原有超细/纳米结构的喷涂喂料粉末, 利用超音速火焰喷涂工艺制备低脱碳、高致密的超细结构 WC 基涂层。结果 降低喂料粉末孔隙度可有效减少涂层中 W_2C 等脱碳相的含量, 在优化工艺下制备的超细结构 WC 基涂层的硬度达到 $1450HV_{0.3}$ 以上, 韧性相对于常规微米结构涂层提高 40% 以上, 在两种载荷和磨料条件下均表现出更高的耐磨性。结论 利用原位反应技术批量合成的超细/纳米 WC-Co 复合粉制备的硬质合金涂层具有优良的综合性能, 可应用于对涂层的硬度、耐磨性、强韧性配合和表面质量有较高要求的工况。

关键词: WC-Co 复合粉; 原位合成; 团聚造粒; 硬质合金涂层; 韧性; 耐磨性

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)09-0010-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.002

Fabrication of Cemented Carbide Coating with In-situ Synthesized WC-Co Composite Powder

WANG Hai-bin, SONG Xiao-yan, LIU Xue-mei, WANG Xue-zheng, HE Ding-yong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

ABSTRACT: **Objective** This work aims at solving the problems that the ultrafine/nano WC-Co raw powders were easy to suffer from decarburization during thermal spraying and thus preparing the ultrafine/nanostructured cermet coatings with excellent comprehensive properties such as high hardness, toughness, wear resistance and surface quality for extending their applica-

收稿日期: 2016-03-10; 修订日期: 2016-03-13

Received: 2016-03-10; Revised: 2016-03-13

基金项目: 863 计划主题项目(2013AA032001); 国家杰出青年科学基金(51425101); 北京市自然科学基金重点和青年基金项目(2131001、2154045)

Fund: Supported by the National High-tech R&D Program of China (2013AA032001), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (51425101), the Beijing Key Program of Natural Science Foundation (2131001) and the Beijing Natural Science Foundation (2154045)

作者简介: 王海滨(1985—), 男, 博士, 主要研究方向为硬质合金涂层。

Biography: WANG Hai-bin (1985—), Male, Doctor, Research focus: cemented carbide coatings.

通讯作者: 宋晓艳(1970—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属纳米材料、硬质合金与计算材料学。

Corresponding author: SONG Xiao-yan (1970—), Female, Doctor, Professor, Research focus: metallic nanomaterials, cemented carbides and computational materials science.

tions in industries. **Methods** The ultrafine and nanoscale WC-Co composite powders were prepared in batch by the in-situ synthesis technique. Through a granulation process, the composite powders were agglomerated into the thermal spray feedstock powders, which had good spherical shape and high density while keeping the original ultrafine/nanostructures. After that, the ultrafine-structured WC-based coating with low decarburization and high density was obtained using the high velocity oxy-fuel spraying. **Results** The content of W_2C in the coating could be greatly decreased by reducing the porosity of the feedstock particles. By optimizing the spray parameters, the prepared ultrafine-structured coating had hardness above $1450\text{ HV}_{0.3}$, and toughness increased by over 40% as compared with the conventional micron-scaled coatings. Thus, the ultrafine-structured coating had better wear resistance at different testing conditions. **Conclusion** The cemented carbide coatings prepared by using the ultrafine or nanoscale WC-Co composite powders with the in-situ synthesis technique have excellent comprehensive properties. The composite powders are applicable to prepare coatings that meet demands of high hardness, wear resistance, toughness and surface quality as high-quality spraying materials.

KEY WORDS: WC-Co composite powder; in-situ synthesis; granulation; cemented carbide coating; toughness; wear resistance

目前,我国工业领域中应用的 WC-Co 类硬质合金涂层大都采用微米级的 WC-Co 原料粉末(一般为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$)喷涂制备。热喷涂 WC-Co 粗粉时,仅仅是颗粒表面或部分内层发生熔融,使得颗粒撞击到基体或涂层表面上的变形不够充分,涂层表面粗糙度大,而且层片间会形成较多微细孔隙,对涂层韧性、耐磨性及结合强度均产生不利影响^[1-4]。常规 WC-Co 涂层受制于自身性能的不足,已难以满足一些高端工业需求,尤其是在航空、航天、军工装备、精密加工等领域对涂层耐磨耐蚀性、表面质量等有更高要求的场合,亟需研究开发具有更强综合性能的硬质合金涂层材料。近十年来,随着表面工程技术和纳米材料科学技术的不断发展,采用超细/纳米 WC-Co 原料粉末制备超细/纳米结构硬质合金涂层引起相关领域研究者的广泛关注。与粗粉涂层相比,超细及纳米 WC-Co 粉末因其特殊的小尺寸效应、表面效应等,使得粉末颗粒熔点降低,喷涂过程中粒子的平铺性得到有效改善,通过合理控制工艺条件,制备涂层的表面质量和组织致密性可以得到大幅增强,尤其是硬度高,耐磨耐蚀性能和抗疲劳性能好,具有优良的强韧性配合^[5-9]。

然而,纳米粉末具有极大的比表面积,在高温焰流中极易发生分解脱碳,导致涂层中形成脆性的 W_2C 、W 和 η 相(如 Co_3W_3C 、 Co_6W_6C 等),使主要抗磨作用的 WC 硬质相体积分数减少,而粘结相脆性增加,裂纹优先沿着富 W 粘结相扩展造成涂层表面开裂^[10-11],显著降低涂层的韧性和耐磨性。因此,控制纳米 WC-Co 粉末的分解脱碳是发挥其

纳米结构涂层材料性能优势的关键。已有文献报道主要从优化喷涂工艺参数^[12-13]、使用低温喷涂或冷喷涂技术^[14-17]、采用 Co 包覆粉末^[18-19]、添加特殊元素^[20-21]等多种途径降低原料粉末的分解脱碳。

近年来,超细/纳米结构硬质合金涂层的研究开发已经取得很多突破性进展。然而,超细/纳米结构的 WC-Co 涂层目前国内尚未实现大规模产业化和广泛应用,一个重要原因是,纳米 WC-Co 类粉末在国内硬质合金企业尚未大规模生产,而市场上纳米 WC 粉末基本被美国 Nanodyne 和 Inframat 公司垄断,其价格远远高于微米和亚微米 WC-Co 粉末,极大地制约了超细及纳米结构硬质合金涂层制品在工业领域中的大批量应用。因此,研究低成本的超细/纳米 WC-Co 粉末及其喷涂喂料的批量制备技术,是推广高性能超细/纳米结构硬质合金涂层应用的首要前提^[22]。

经过系列探索研究工作,本研究组开发出了一种制备超细/纳米 WC-Co 类复合粉末的原创技术^[23-26],以金属氧化物和炭黑为原料,经原位还原和碳化反应一步合成超细/纳米粒径的 WC-Co 复合粉末。该原位合成技术具有工艺流程短、合成温度低(较传统碳化温度降低 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)、Co 相分布均匀、成分和粒径可控等优势,目前已实现工业规模批量化生产。本文以此原位合成技术制备的 WC-Co 复合粉为原料,通过团聚造粒制备热喷涂喂料,利用超音速火焰(HVOF)喷涂技术制备硬质合金涂层,对涂层的组织结构和性能进行表征分析。

1 试验

1.1 涂层制备

将原位合成的 WC-Co 复合粉与去离子水、有机粘结剂和分散剂混合配制料浆,采用离心喷雾干燥法进行团聚造粒,然后对团聚后的粉末进行热处理以去除有机成分,同时增强复合粉颗粒的内聚强度。采用气流分级对热处理后团聚粉末进行分选,获得粒径分布在 15~45 μm 的热喷涂喂料。采用 GTV 公司 HVOF-K2 喷涂系统制备涂层,喷涂工艺参数为:煤油流量 24 L/h,氧气流量 940 L/min,喷涂距离 340 mm,送粉速率 90 g/min。

1.2 性能测试及组织观察

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析粉末和涂层的相组成,并以 Nova NanoSEM 200 扫描电镜观察其显微组织。基于 SEM 照片,采用图像法统计涂层的孔隙率。以 FM-700 维氏硬度计测量涂层截面显微硬度,载荷为 300 g,保压时间为 15 s。采用压痕法测量涂

层韧性,根据 $K_{\text{c}} = 0.079(P/a^{3/2})\log(4.5a/c)$ [27] 进行计算,其中 P 是施加的载荷, a 和 c 分别为压痕半对角线和裂纹长度,该式要求 c/a 之比为 0.6~4.5。采用橡胶轮磨粒磨损装置检测涂层的耐磨性,涂层表面施加载荷 45 N 或 130 N,磨料为棕刚玉,橡胶轮转速为 200 r/min,磨损时间 30 min。正式测试前,对涂层进行 5 min 预磨处理。

2 结果及分析

2.1 原位合成 WC-Co 复合粉及喷涂粉末形貌结构

通过原位还原碳化反应制备的纳米尺度 WC-Co 复合粉末的形貌如图 1a 所示,统计得到其平均粒径约为 70 nm。由于 WC 和 Co 相均是原位生成,Co 相分布非常均匀。图 1b 为以纳米复合粉为原料经团聚造粒后得到的喷涂喂料粉末的形貌,可见其具有很好的球形度。从单个团聚颗粒的表面和截面形貌观察可见,团聚颗粒内部较为致密,并保持了原位合成的 WC-Co 复合粉的超细结构。

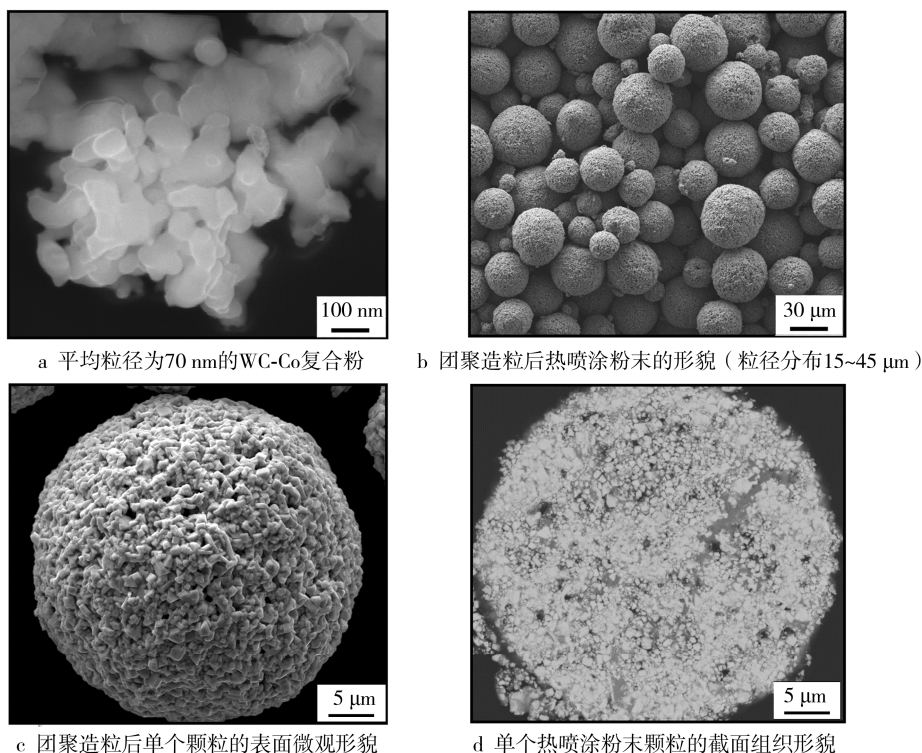
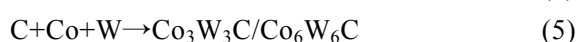
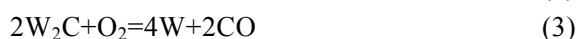


图 1 原位合成 WC-Co 复合粉及造粒后喷涂粉末的显微组织

Fig.1 Microstructures of the in-situ synthesized WC-Co composite powder and the thermal spray powder obtained by granulation: a) WC-Co composite powder with mean particle size of 70 nm; b) morphology of the thermal spray powder after agglomeration (15~45 μm); c) surface microstructure of a single agglomerated particle; d) cross-sectional microstructure of a single agglomerated particle

2.2 WC-Co 粉末脱碳的控制

喷涂过程中,粉末颗粒的脱碳主要取决于所用喷涂技术和 WC-Co 原料粉末的特性。对于 HVOF 喷涂,喂料粉末要经历高温高速焰流的加热、加速,然后在基体材料上沉积形成涂层。在这个过程中,WC、Co 粉末颗粒会发生部分甚至完全熔化,并且与来自周围大气或焰流中残留的氧直接接触,从而导致 WC 相的分解或氧化,生成 W_2C 甚至 W 或者 η 相,如下列反应式^[10, 21]:



基于以上反应式, W_2C 的形成途径可以归纳为以下三种:1) WC 热分解生成 W_2C (参见式(1))。WC 的包晶转变温度为 2785 °C, 而 HVOF 喷涂温度一般低于此温度, 因此这种机制主导的脱碳主要发生在焰流温度更高的等离子喷涂过程中^[28]。2) 位于粉末颗粒表面的 WC 直接氧化生成 W_2C 甚至 W (参见式(2) — (3))。这里的氧主要来自于两方面, 一是喷涂焰流中不完全燃烧残留的氧气, 二是来自于周围大气。3) 喷涂时, WC 溶解于液相 Co 中, C 原子迅速扩散至熔体边缘发生氧化, 生成碳氧化物气体挥发掉。喷涂粒子冷却时, 由于部分 C 已丢失, 处于过饱和态的液相 Co 中析出 W_2C 或 W, 同时生成 η 相 (参见式(4) — (5))。不难发现, 这三种脱碳机制的主导因素均是喷涂粒子的温度和周围环境中的氧浓度。因此, 要降低 WC-Co 涂层的脱碳, 应从控制喂料粉末颗粒的受热程度及与氧接触几率入手。

图 2 为 HVOF 喷涂不同孔隙度喂料粉末所制备涂层的物相检测结果。由 XRD 图谱可知, 涂层中出现了不同程度的 W_2C 、 Co_3W_3C 等脱碳相, 其中 W_2C 相的含量随喂料粉末平均孔隙度的减少而明显降低 (见图 3), 表明喂料粉末的孔隙度对涂层脱碳有显著影响。

当喂料粉末颗粒的孔隙度较低时 (如图 4a、b), 颗粒表面结合致密, 内部基本是封闭孔隙, 此时热量主要以热传导方式从颗粒表面传向内部。对于孔隙度较高的喂料粉末颗粒 (如图 4c、d), 其表面

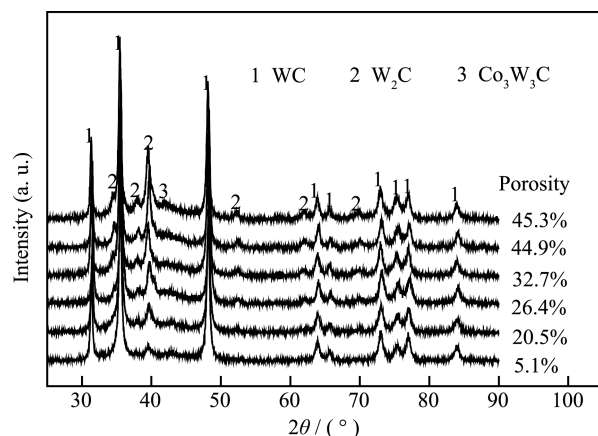


图 2 HVOF 喷涂不同孔隙度喂料粉末所制备涂层的物相检测图谱

Fig.2 Phase constitutions of the HVOF sprayed coatings using the feedstock powders with various porosities

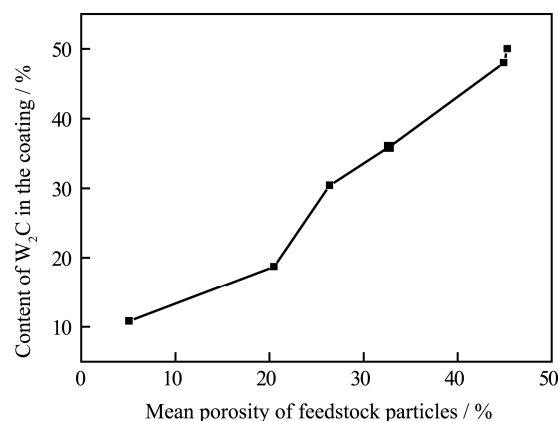


图 3 涂层中 W_2C 相含量随喷涂喂料颗粒孔隙度的变化

Fig.3 Content of W_2C phase in the coatings as a function of the porosity of the feedstock particles

结构疏松, 内部通孔数量较多, 多孔结构导致热导率差, 因此热量主要聚集在颗粒表面, 易造成颗粒表面过热^[29]。此外, 由于结构疏松, WC 颗粒与焰流中氧的接触几率相对于致密结构的喂料粉末显著增大。

为了验证上述观点的合理性, 在相同工艺参数下喷涂两种不同孔隙度的喂料粉末, 图 5 为喷涂粒子在基体上铺展后的形貌。对比可以发现, 高孔隙度喂料颗粒与基体碰撞后有明显的熔融物飞溅 (如图 5a 所示), 表明其熔化程度相对于低孔隙度喂料颗粒更高。此外, 孔隙度高的喂料颗粒比表面积更大, 相对于孔隙度低的喂料颗粒, WC 更多地暴露在周围含氧环境中。因此, 在高温和含氧环境的共同作用下, 孔隙度较高的喂料粉末发生了相对更严重的脱碳。

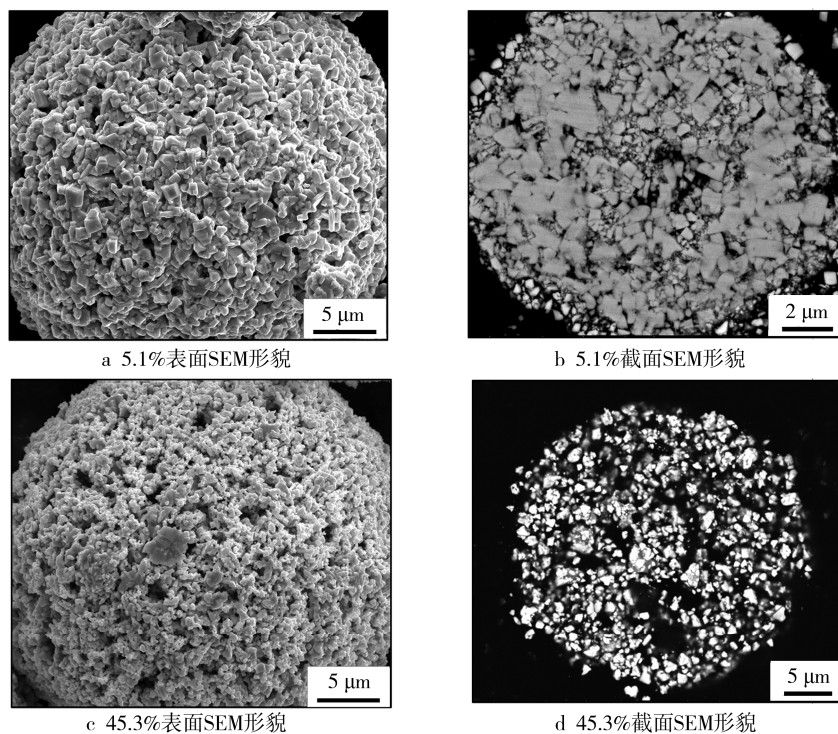


图4 不同孔隙度喂料粉末颗粒的表面和截面SEM形貌

Fig.4 Surface and cross-sectional morphologies of feedstock particles with different porosities observed by SEM: (a,b)5.1%, (c, d)45.3%

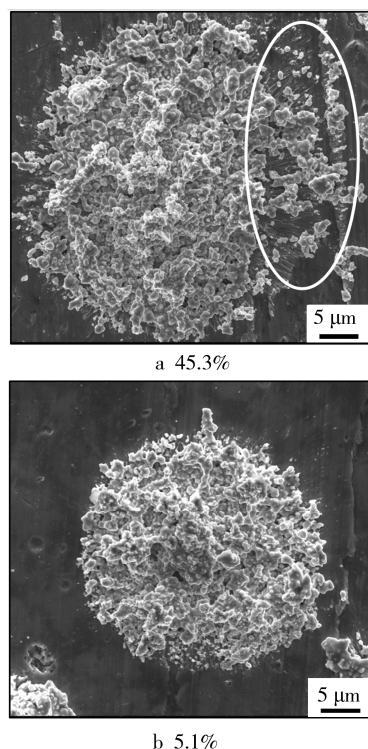


图5 不同孔隙度的喂料颗粒在基体上铺展后的形貌

Fig.5 Surface morphology of feedstock particles with different porosities after spreading on substrate: a) 45.3%, b) 5.1%

2.3 超细结构 WC-Co 涂层与微米结构涂层的性能比较

以原位合成 WC-Co 复合粉为原料, 采用 HVOF

喷涂技术制备的超细结构硬质合金涂层的形貌和显微组织见图6, 可见具有非常高的致密性, Co相分布均匀。制备的超细结构 WC-Co 硬质合金涂层与常规微米结构 WC-Co 硬质合金涂层的显微硬度和断裂韧

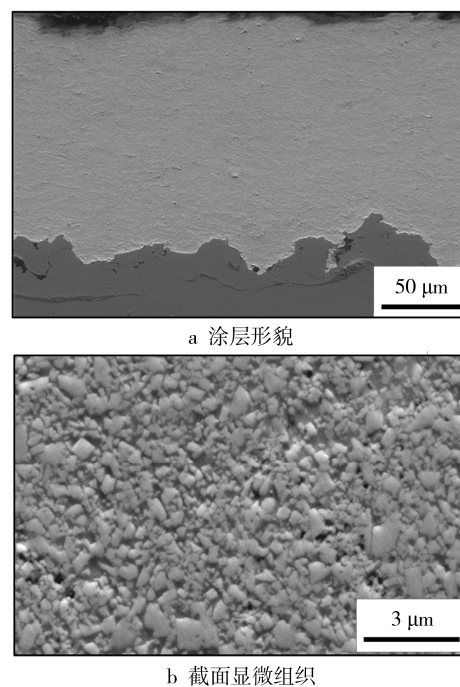


图6 超细结构涂层的形貌及截面显微组织

Fig.6 Morphology (a) and microstructure (b) of the ultra-fine-structured cemented carbide coating fabricated by HVOF spraying technique using the in-situ synthesized WC-Co composite powder as raw material

性的比较如图 7, 可见超细结构涂层的硬度和韧性均高于微米结构涂层, 尤其是韧性提高达 45%。

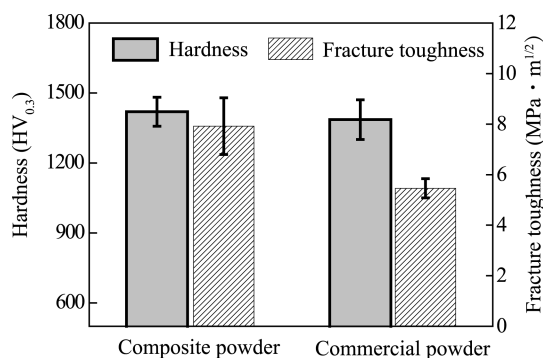


图 7 超细结构与微米结构的 WC-Co 涂层硬度和韧性的比较
Fig.7 Comparison of hardness and fracture toughness between ultrafine and micron-structured WC-Co coatings

对制备的超细结构涂层和微米结构涂层分别在 130 μm 和 200 μm 两种尺寸的棕刚玉磨粒和载荷条件下进行磨粒磨损测试, 结果如图 8。可见两种测试条件下, 超细结构硬质合金涂层均具有更高的耐磨性, 这主要是由于超细结构涂层具有更致密的组织结构和更高的硬度和韧性。

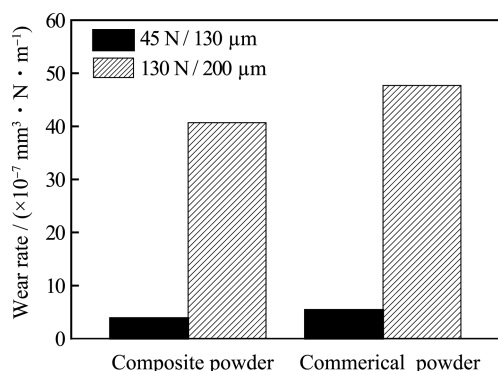


图 8 两种测试条件下超细结构与微米结构 WC-Co 涂层耐磨性的比较

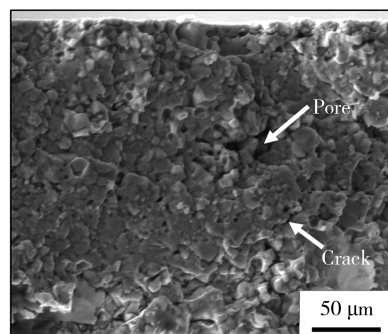
Fig.8 Comparison of wear resistance between ultrafine and micron-structured WC-Co coatings under two test conditions

与微米结构 WC-Co 涂层相比, 本研究在优化工艺条件下制备的超细结构硬质合金涂层的韧性得到显著提高。在有关超细/纳米结构硬质合金涂层韧性的研究中, Bartuli 等^[30]认为更细小的碳化物、更均匀的增强相分布以及从非晶 Co 相中析出的纳米级硬质颗粒, 提高了裂纹形成和扩展的阻力; 由于存在均匀分布的细小硬质相, 裂纹的平均自由扩展路径会变得更长, 导致更高能量的消耗, 从而提高了纳米结构涂层的韧性。陈辉等^[31]认为当 WC 颗粒尺寸降低到纳米级别时, 其晶界可以发生滑移变形, 从而使纳米结构涂层的韧性显著提高。Zhu

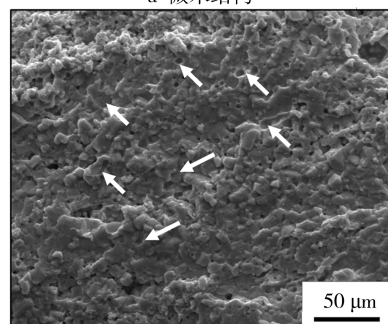
等^[4]认为大量的纳米晶界存在是纳米结构 WC-Co 涂层韧性高的根本原因。

然而, 喷涂涂层是由大量“层片”堆积而成, 层片与层片之间以机械结合为主, 这与烧结块体材料均匀的组织结构有明显不同。在进行压痕测试时, 一般情况下涂层中仅在平行于涂层表面方向产生裂纹, 而烧结块体中沿压痕对角线均有裂纹产生, 这一现象表明, 层片与层片结合界面是热喷涂涂层中的力学弱区。此外, 热喷涂 WC-Co 涂层中, 富 Co 粘结相主要以非晶态的 Co-W-C 形式存在, 且 WC 不充分熔化合易导致表层和内部之间的界面区域产生残余应力甚至是微裂纹, 这些都是降低涂层韧性的重要因素。由此可见, 超细/纳米结构硬质合金涂层韧性的提高不仅仅与 WC 的尺寸效应有关, 还应考虑到层片间的结合力、涂层内应力以及 W_2C 等脆性相的含量等因素的共同作用。

图 9 为 HVOF 喷涂超细结构 WC-Co 涂层与微米结构涂层的横向断裂表面形貌。对比观察可知, 超细结构涂层在组织均匀性和致密性上均优于微米结构涂层。微米结构涂层中存在较大的孔洞, 且层片间出现了微裂纹, 有理由认为其层片结合力相对较差。而在超细结构涂层中可以观察到较多椭圆形的凹坑(如图 9b 中箭头所示), 推测这是由 Co 膜和 WC



a 微米结构



b 超细结构

图 9 微米结构(a)与超细结构(b)WC-Co 涂层的横向断裂表面形貌

Fig.9 Cross-sectional fracture surfaces of micron (a) and ultrafine-structured (b) WC-Co coatings

颗粒间相界面断裂形成, WC 颗粒尺寸的减小使得相界面明显增加, 可消耗更多的裂纹扩展能量, 从而有效提高超细/纳米结构涂层的断裂韧性。

图 10 为制备的超细结构与微米结构 WC-Co 涂层的透射电镜显微组织。观察可知, 微米级的 WC 晶粒内 (如图 10a) 有大量位错线, 而超细或纳米晶内较少观察到 (见图 10b、c、d), 说明涂层中大的 WC 晶粒也可发生一定程度的塑性变形, 有利于松弛应力集中。由图 10 还可看到, WC 晶粒基本都呈现出圆滑的边角, 表明喷涂时初始粉末中 WC 晶粒的

尖锐棱角处发生了局部熔化。实际上, HVOF 喷涂时喂料颗粒温度一般低于 WC 熔点, 大部分 WC 晶粒只有表层可溶解于 Co 中, 显然微米级粉末的熔化程度低于超细/纳米级粉末。当喂料颗粒与基体材料剧烈碰撞发生扁平化时, 微米级 WC 由于熔化不充分, 且作为一种六方结构的陶瓷相通过自身位错滑移产生的变形很有限, 结果会导致 WC 晶粒内产生应力集中, 甚至直接在沉积过程中发生破碎, Babu 等^[32]的研究也报道了类似现象。在外力作用下, 应力集中区很容易产生新的裂纹而降低涂层韧性。

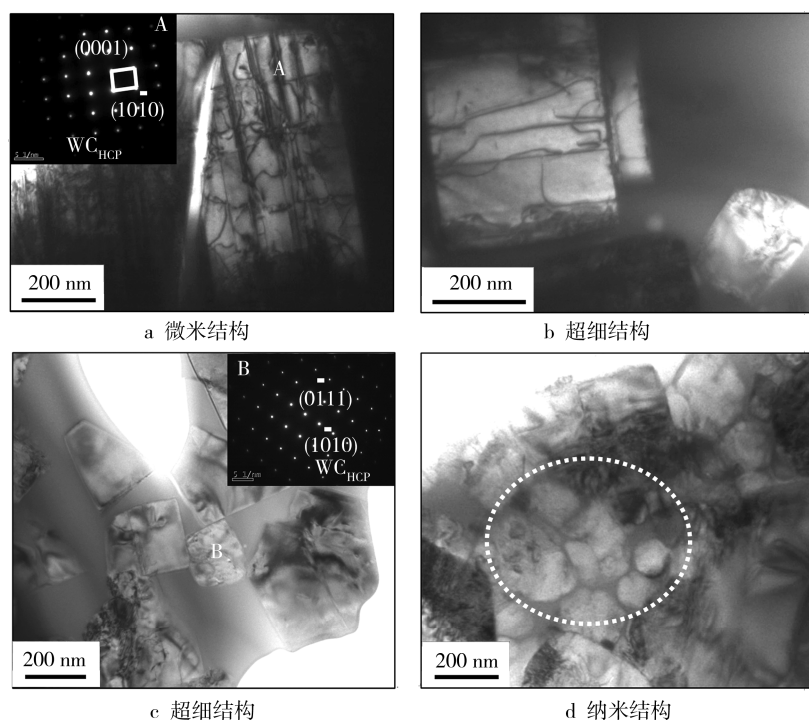


图 10 微米结构(a)和超细/纳米结构 (b, c, d) WC-Co 涂层的组织结构分析

Fig.10 TEM images of HVOF sprayed micron (a) and ultrafine-structured (b, c, d) WC-Co coatings

在制备的纳米结构涂层 (如图 10d) 中观察到, 纳米晶粒基本都是等轴晶, 且边角圆滑, 推测是由于喷涂粒子在焰流中的停留时间非常短暂, 且沉积时冷却速度极快, 使得大部分纳米 WC 晶粒也只是表层熔化, 没有发生合并长大, 而基本保持了初始复合粉中纳米 WC 的组织形态。大量纳米级硬质相的存在使粘结相中的裂纹扩展受阻, 从而使超细/纳米结构涂层韧性获得显著提高。

3 结论

批量制备的超细/纳米结构 WC-Co 喂料粉末物相纯净, 具有高的球形度和结构致密性。降低喂料颗粒的孔隙度可避免颗粒表面过热, 减少 WC 颗粒

与氧的接触, 从而有效抑制涂层中 WC 的分解脱碳。与常规微米结构 WC-Co 涂层相比, 优化工艺条件制备的超细/纳米结构硬质合金涂层的硬度达到 1462HV_{0.3}, 尤其是韧性提高了 45%, 两种测试条件下均具有更高的耐磨性。

参考文献

- [1] 李长久. 超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层结构的研究[J]. 西安交通大学学报, 1994, 28(4): 40—45.
LI Chang-jiu. Study of Structure of WC-Co Coatings Sprayed by High Velocity Flame[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1994, 28(4): 40—45.
- [2] 王群, 丁彰雄, 陈振华, 等. 超音速火焰喷涂微米和纳米结构 WC-12Co 涂层及其性能[J]. 机械工程材料, 2007, 31(4): 17—24.
WANG Qun, DING Zhang-xiong, CHEN Zhen-hua, et al. Study of Properties of Conventional and Nanostructured

- WC-12Co Coatings Deposited by HVOF[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(4): 17—24.
- [3] YIN B, ZHOU H D, YI D L. Microsliding Wear Behavior of HVOF Sprayed Conventional and Nanostructured WC-12Co Coatings at Elevated Temperatures[J]. Surface Engineering, 2010, 26(6): 469—477.
 - [4] ZHU Y C, YUKIMURA K, DING C X, et al. Tribological Properties of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings Deposited by Plasma Spraying[J]. Thin Solid Films, 2001, 388(1/2): 277—282.
 - [5] 李长久, 大森明, 原田良夫. 碳化钨颗粒尺寸对超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层形成的影响[J]. 表面工程, 1997, 35(2): 22—27.
LI Chang-jiu, OHMORI A, HARADA Y. Effect of WC Particle Size on Formation of HVOF Sprayed WC-Co Coatings[J]. China Surface Engineering, 1997, 35(2): 22—27.
 - [6] 丁彰雄, 胡一鸣, 赵辉. HVOF 制备的微纳米结构 WC-12Co 涂层组织结构与抗空蚀性能[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(5): 429—435.
DING Zhang-xiong, HU Yi-ming, ZHAO Hui. Structures and Resistance of Cavitation Erosion Micro/Nano-structured WC-12Co Coatings Sprayed by HVOF[J]. Tribology, 2013, 33(5): 429—435.
 - [7] 邓春明, 韩滔, 张小峰, 等. 低温超音速火焰喷涂纳米 WC-10Co4Cr 涂层的显微结构和性能[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(4): 12—16.
DENG Chun-ming, HAN Tao, ZHANG Xiao-feng, et al. Microstructure and Properties for LT-HVOF Sprayed Nano-WC-10Co4Cr Coating[J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(4): 12—16.
 - [8] 杨晓彬, 于月光, 刘海飞, 等. 爆炸喷涂纳米 WC-12Co 涂层的性能[J]. 有色金属, 2007, 59(2): 22—24.
YANG Xiao-bin, YU Yue-guang, LIU Hai-fei, et al. Properties of WC-12Co Nanostructured Coatings Prepared by Detonation Spraying[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(2): 22—24.
 - [9] YANG G J, GAO P H, LI C X, et al. Simultaneous Strengthening and Toughening Effects in WC-(NanoWC-Co)[J]. Scripta Materialia, 2012, 66: 777—780.
 - [10] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Microstructural Evolution in Thermally Sprayed WC-Co Coatings: Comparison between Nanocomposite and Conventional Starting Powders[J]. Acta Materialia, 2000, 48(7): 1593—1604.
 - [11] SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, SUDAPRASERT T. Sliding Wear Behaviour of Conventional and Nanostructured HVOF Sprayed WC-Co Coatings [J]. Wear, 2005, 259(7—12): 820—827.
 - [12] BARTULI C, VALENTE T, CIPRI F. Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(2): 187—195.
 - [13] BABU P S, BASU B, SUNDARARAJAN G. Abrasive Wear Behavior of Detonation Sprayed WC-12Co Coatings: Influence of Decarburization and Abrasive Characteristics[J]. Wear, 2010, 268(11/12): 1387—1399.
 - [14] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Fabrication of WC-Co Coatings by Cold Spray Deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191(11/12): 335—340.
 - [15] 李长久. 中国冷喷涂进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 5—13.
LI Chang-jiu. The State-of-art of Research and Development on Cold Spraying in China[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(4): 5—13.
 - [16] 张忠诚, 邓春明, 朱晖朝, 等. 空气助燃超音速火焰喷涂 WC 涂层的性能及应用[J]. 机械工程材料, 2009, 33(9): 96—100.
ZHANG Zhong-cheng, DENG Chun-ming, ZHU Hui-chao, et al. Properties and Application of WC Coating Prepared by High Velocity Air Fuel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(9): 96—100.
 - [17] CHIVAVIBUL P, WATANABE M, KURODA S, et al. Development of WC-Co Coatings Deposited by Warm Spray Process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5/6): 750—756.
 - [18] BAIK K H, KIM J H, SEONG B G. Improvements in Hardness and Wear Resistance of Thermally Sprayed WC-Co Nanocomposite Coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449—451: 846—849.
 - [19] SAHA G C, KHAN T I. The Corrosion and Wear Performance of Microcrystalline WC-10Co-4Cr and Near-Nanocrystalline WC-17Co High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings on Steel Substrate [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, (41A): 3000—3009.
 - [20] QIAO Y F, TRAUGOTT E F, DENT A. The Effects of Fuel Chemistry and Feedstock Powder Structure on the Mechanical and Tribological Properties of HVOF Thermal-Sprayed WC-Co Coatings with Very Fine Structures[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 172(1): 24—41.
 - [21] BAN Z G, SHAW L L. Characterization of Thermal Sprayed Nanostructured WC-Co Coatings Derived from Nanocrystalline WC-18wt.%Co Powders[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 12(1): 112—119.
 - [22] 左铁镛, 宋晓艳. 我国高端钨制品发展有关问题的思考与探讨[J]. 硬质合金, 2012, 29(6): 337—343.
ZUO Tie-yong, SONG Xiao-yan. Discussions Concerning Development of High-grade Tungsten Products in China[J]. Cemented Carbide, 2012, 29(6): 337—343.
 - [23] LIU W B, SONG X Y, ZHANG J X, et al. Preparation of Ultrafine WC-Co Composite Powder by In Situ Reduction and Carbonization Reactions[J]. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, 27(1): 115—120.
 - [24] 宋晓艳. 超细及纳米 WC-Co 复合粉的低成本短流程制备及应用[J]. 中国钨业, 2010, 25(3): 19—23.
SONG Xiao-yan. Low-cost & Short-term Preparation and Applications of Ultrafine and Nano-scaled WC-Co Composite Powders[J]. China Tungsten Industry, 2010, 25(3): 19—23.
 - [25] SONG X Y, YANG G, LIU X M, et al. Effect of Interfacial Characteristics on Toughness of Nanocrystalline Cemented Carbides[J]. Acta Materialia, 2013, 61(6): 2154—2162.
 - [26] WANG X L, SONG X Y, LIU X M, et al. Orientation Relationship in WC-Co Composite Nanoparticles Synthesized by in Situ Reactions[J]. Nanotechnology, 2015, 26(14): 145705.
 - [27] EVANS A G, WILSHAW T R. Quasi-static Particle Damage in Brittle Solids-I: Observations, Analysis and Implications[J]. Acta Metallurgica, 1976, 24: 939—956.
 - [28] VINAYO M E, KASSABJI F, GUYONNET J, et al. Plasma Sprayed WC-Co Coatings: Influence of Spray Conditions (Atmospheric and Low Pressure Plasma Spraying) on the Crystal Structure, Porosity and Hardness[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1985, A3(6): 2483—2489.
 - [29] KAMNIS S, GU S, VARDAMOULIAS M. Numerical Study to Examine the Effect of Porosity on In-flight Particle Dynamics[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(3): 630—637.
 - [30] BARTULI C, VALENTE T, CIPRI F. Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(2): 187—195.
 - [31] CHEN H, GOU G Q, TU M J, et al. Structure and Wear Behaviour of Nanostructured and Ultrafine HVOF Spraying WC-17Co Coatings[J]. Surface Engineering, 2009, 25(7): 502—506.
 - [32] BABU P S, BASU B, SUNDARARAJAN G. Processing-structure-property Correlation and Decarburization Phenomenon in Detonation Sprayed WC-12Co Coatings[J]. Acta Materialia, 2008, 56(18): 5012—5026.