

TC18 表面 WC10Co4Cr 涂层制备工艺及性能

杨伟华

(北京航空制造工程研究所 高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024)

摘要: 主要针对 TC18 表面采用超音速火焰喷涂制备 WC10Co4Cr 涂层展开, 以氧气流量、煤油流量、喷涂距离和送粉量作为 4 个主要工艺参数构建了四因素三水平 (L₉_3_4) 正交试验, 通过对比涂层工艺参数对涂层孔隙率、W₂C 含量的影响, 获得了优化的涂层制备工艺参数: 涂层孔隙率不大于 1%, 显微硬度 (HV_{0.3}) 高达 12048 MPa, 结合强度高达 74.5 MPa, 满足 AMS 2447 标准要求。试验条件下, WC10Co4Cr 涂层的磨损量为 3.371 × 10⁻⁷ mm³/N m, TC18 的磨损量为 2.095 × 10⁻³ mm³/N m, 大幅度提高了 TC18 钛合金的耐磨性能。

关键词: HVOF; WC10Co4Cr 涂层; 正交试验; 孔隙率; W₂C; 结合强度

中图分类号: TG146.1⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-161-05

TC18 名义成分为 Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe, 其锻件室温抗拉强度为 1157 MPa ($\sigma_b=1157$ MPa), 屈服强度 1119 MPa ($\sigma_{0.2}=1119$ MPa)。它是我国仿前苏联在 20 世纪 70 年代研制的 BT22 而成, 是一种高合金化、近 β 型钛合金, 具有良好的强/塑性和强/韧性匹配, 淬透性可达 250 mm。由于其优异的性能, TC18 已用于制造多种飞机主承力结构, 包括起落架、襟/缝翼滑轨等^[1,2]。

TC18 钛合金与其他钛合金一样, 耐磨损性能较差主要是因为: (1) 钛合金塑性剪切抗力和加工硬化性能较差, 不足以抵抗相对运动产生的摩擦磨损(如粘着、磨粒磨损等); (2) 钛合金表面氧化膜 TiO₂ 易于剥落, 对亚表层起不到良好的保护作用; (3) 来源于大气中氧溶于钛合金表面后, 使之脆化, 降低了钛合金的机械抗力^[3]。这一缺点限制了 TC18 作为结构部件的应用, 为此必须对零部件相应区域采用表面工程技术进行防护, 常用的钛合金表面耐磨技术包括: 热喷涂技术、电镀/化学镀、气相沉积、离子注入和微弧氧化等^[4,5]。

热喷涂技术中的超音速火焰喷涂技术是上世纪初由 James A. Browning 博士发明的, 它是将可燃气体/雾化煤油与氧气/压缩空气在燃烧室内燃烧, 通过拉瓦尔管(压缩-扩张)加速, 形成温度 2600 °C 以上、速度高达 2000 m/s 以上的高温高速焰流; 将粉末粒子送入焰流中加热、加速到 500~800 m/s 以上, 材料粒子处于熔化/半熔化状态、撞击基体, 粒子变形、变扁、

相互钩嵌, 形成机械结合、具有片层状结构的涂层。超音速火焰喷涂技术一经诞生就在航空航天、石油化工、电力、造纸、钢铁及汽车等诸多领域获得了广泛应用^[6-9]。

影响超音速火焰喷涂涂层性能的因素很多, 主要包括氧气流量、煤油流量、送粉量、喷涂距离、粉末粒度、基体温度、枪管长度等。通过正交设计的方法, 按照 AMS 2447 标准^[10] (涂层孔隙率不小于 1%, 显微硬度(HV_{0.3})不小于 10500 MPa, 结合强度不小于 70 MPa), 结合涂层中 WC 分解情况进行制备参数优化, 并评估优化涂层的耐磨性能。

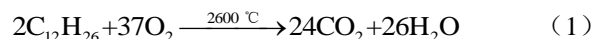
1 实验方法及性能表征

1.1 原材料

将 TC18 钛合金基体加工成 20 mm × 10 mm × 5 mm、76 mm × 25 mm × 5 mm 和 $\Phi 25$ mm × 10 mm, 分别用于涂层组织检查、弯曲性能评估和结合强度/耐磨性能测量; 涂层粉末采用 DGWC10Co4Cr 粉末(成都大光公司), 由图 1 可以看出粉末由 1~2 μ m 的 WC 粒子与粘结相烧结团聚形成 1~50 μ m 的球形颗粒组成, 这保证了粉末具有很好的流动性, 并且容易形成成分均匀的涂层。

1.2 WC 分解量的测定

超音速火焰喷涂工艺中存在煤油燃烧反应, 燃烧温度大于 2600 °C, 如式(1)所示:



收稿日期: 2016-12-14

作者简介: 杨伟华, 男, 1976 年生, 高级工程师, 北京航空制造工程研究所/高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024, 电话: 010-85701575, E-mail: junioryang@sina.com

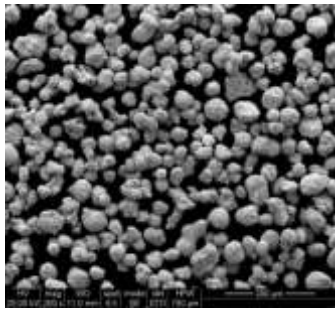
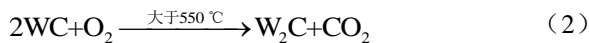


图 1 原始 WC10Co4Cr 粉末

Fig.1 Raw WC10Co4Cr powder for coatings

对于 WC 材料, 当温度大于 550 °C 时, 将产生脱碳, 生成脆性的 W₂C 相, 如式 (2) 所示:



在超音速火焰喷涂过程中必然存在 WC 材料的脱碳分解, 对涂层的 XRD 分析也验证了这一现象, 如图 2 所示。WC 的分解能够提高涂层的硬度 (W₂C 的显微硬度高达 30 000 MPa, WC 显微硬度为 12 000~20 000 MPa^[9]), 但是同时也将增加涂层的脆性, 使之容易脱落失效。在满足涂层硬度要求的情况下, 应该尽量避免涂层中 WC 的分解。

采用 XRD 技术 (Rigaku D/max-rA, Cu, 40 kV, 50 mA) 测量了涂层的相组成, 并定量分析了涂层中 W₂C 的相对含量。涂层中 W₂C 的含量 (粉末中 WC 相含量为 100%), 可以由式 (3) 计算获得:

$$W_{W_2C} = \frac{I_{W_2C}}{I_{W_2C} + \frac{I_{WC}}{K_{WC}} K_{W_2C}} \quad (3)$$

式中, W 为相含量, I 为物相最强峰的积分强度, K 为物相的 RIR 值。

1.3 正交试验设计方法

如前所述, 采用主要影响参数氧气流量、煤油流

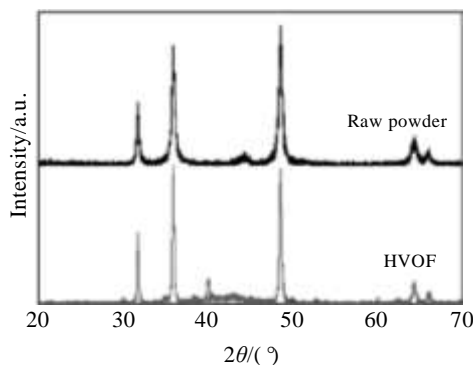


图 2 HVOF 过程 WC 出现分解的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of WC decomposition during HVOF process

量、送粉量和喷涂距离作为四关键因素进行三水平正交设计 (L9_3_4), 共计 9 组不同的工艺参数制备出 WC10Co4Cr 涂层样品, 通过涂层孔隙率、显微硬度和 W₂C 含量来确定最优的工艺参数, 具体如表 1 所示。

1.4 涂层性能表征

1.4.1 孔隙率和显微硬度

采用 DM 6000M 光学金相显微镜和 JSM-6510 扫描电镜对涂层截面形貌 (涂层样品镶嵌后磨削、抛光后) 进行观察, 以便了解涂层的微观组织和界面状态, 同时采用定量金相的方法 (ImageJ 1.46) 测量了涂层的孔隙率。采用 DMH-2 显微硬度计在抛光的截面组织上测量涂层的显微硬度, 载荷采用 300 g。

1.4.2 涂层结合强度

涂层结合强度反映了涂层与基体的结合效果和在外加载荷作用下的使用效果, 也间接反映了涂层的应力状态。依据中国航空工业集团公司企业标准 Q/AVIC 06020 采用对偶拉伸的方法对涂层的结合强度进行测量, 采用优化后的工艺参数在吹砂预处理后的 $\Phi 25$ mm \times 10 mm 标准试样单侧圆形表面制备 0.15~0.17 mm 的 WC10Co4Cr 涂层, 并采用 E7 环氧树脂胶将其与拉伸头固定起来, 如图 3 所示; 在 CMT5504 电子万能材料试验机上将涂层拉脱, 记录拉脱力 F , 按式 (4) 计算涂层与基体的结合强度测量值, 最终按标准算法获得结合强度的最终值。

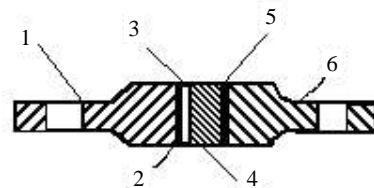
$$\sigma_T = \frac{F}{S} \quad (4)$$

其中, σ_T 为涂层与基体的结合强度, F 为测试获得的涂层拉脱力, S 为标准试样的截面积 ($\Phi 25.4$ mm)。

表 1 正交试验设计方案 (L9_3_4)

Table 1 Orthogonal experimental design (L9_3_4)

Four factors	Oxygen flow NLPM	Kerosene flow, LPH	Spraying distance/mm	Powder feeding speed/g min ⁻¹
Three levels	785	20	360	50
	876	22	380	60
	960	24	400	70



1, 6: tensile head; 2, 5: adhesive; 3: coatings; 4: substrate

图 3 结合强度测量方法

Fig.3 Scheme of the test method of bonding strength

1.4.3 涂层耐磨性能

试验条件为: 温度, 室温; 载荷, 200 N; 频率, 20 Hz; 振幅, 100 μm; 时间, 30 min, 对偶材料 Si₃N₄ 球 (直径 10.0 mm); 富油状态下进行实验; 采用球-盘接触方式 (球为往复运动的上试样, 钛合金/涂层为静止的下试样), 如图 4 所示。

磨损率按式(5)进行计算:

$$\text{磨损率} = \frac{\text{磨损体积}}{\text{载荷} \times \text{距离}} \times 100\% \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对涂层孔隙率和 W₂C 含量的影响

工艺优化试验中, WC10Co4Cr 涂层的典型组织如图 5a~5c 所示。涂层呈现典型的层状结构, 喷涂颗粒呈现扁平状, 组织均匀, 通过定量金相的方法获得涂层孔隙率介于 1%~3%之间, 显微硬度均大于 11 000 MPa 以上 (符合 AMS2447 要求), W₂C 含量在 6.24%~9.08%之间, 孔隙率、显微硬度和 W₂C 含量的具体测量值如表 2 所示。

试验结果表明氧气流量对涂层孔隙率和 W₂C 含量有较明显影响: 氧气流量小于 873NLPM 时, 随着

氧气增加, 孔隙率和 W₂C 含量变小; 而氧气流量大于 873NLPM 时, 随着氧气增加, 孔隙率和 W₂C 含量变大。这是因为 WC 分解取决于燃烧温度和喷涂材料在焰流中的驻留时间, 当氧气适当增加, 燃烧温度增加, 驻留时间变短, 粉末熔化更加充分, WC 分解更少, 因此孔隙率和 W₂C 含量同时变小, 当氧气流量达到 873NLPM 时, 孔隙率达到 0.5%, W₂C 含量仅为 6.28%; 当氧气过度增加, 驻留时间变短不足以弥补氧化作用, WC 分解加剧, W₂C 含量增加, 分解同时造成了涂层孔隙率的增加。如图 6a 所示。

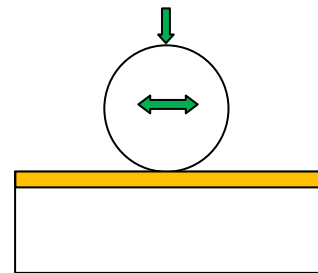


图 4 耐磨性能的测试方法

Fig.4 Scheme of the wear test

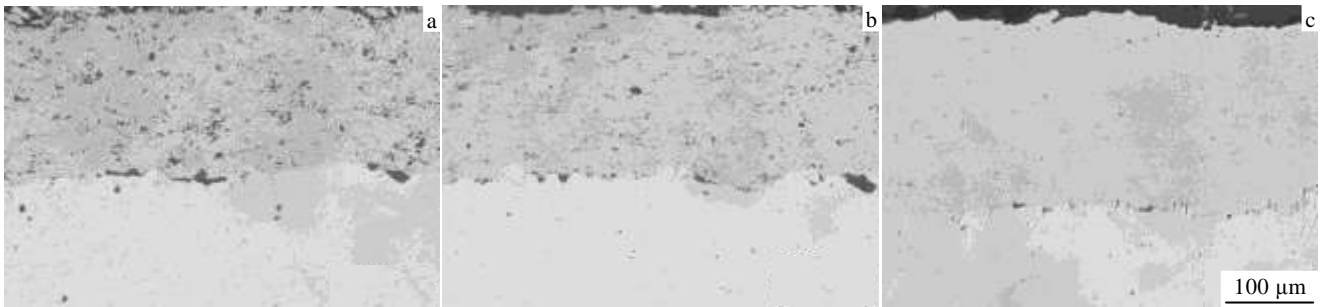


图 5 正交试验中涂层的不同孔隙率的典型组织

Fig.5 Microstructures of coatings with different porosity in orthogonal experiments: (a) 3%, (b) 2%, and (c) 1%

表 2 工艺优化中 WC10Co4Cr 涂层性能
Table 2 Performance of WC10Co4Cr coatings

No.	Porosity/%	HV _{0.3} /MPa	W ₂ C content/%
1	2	12048	7.84
2	1	12198	7.14
3	1	13802	9.08
4	0.5	14352	6.24
5	0.5	11602	6.37
6	0.5	13012	6.24

7	1	14479	7.92
8	2	11915	6.11
9	2	12690	8.07

煤油流量对涂层孔隙率和 W₂C 含量也存在较大影响, 随着煤油流量的增加, 涂层的孔隙率逐渐下降, 而 W₂C 含量则逐渐增加。这是因为, 在超音速火焰喷涂富氧燃烧的工艺过程中, 煤油越多对材料的熔化越好, 材料熔化越好涂层粒子变形越充分, 越容易形成

致密的涂层，但是随之而来的火焰温度越高，WC 分解的概率越大，W₂C 含量越多，如图 6b 所示。为了既保证涂层致密，又不会过度增加 WC 分解，取煤油流量取 22 LPH 为宜，涂层孔隙率为 1.17%，W₂C 含

量为 7.15%。

喷涂距离的不同将影响喷涂颗粒在超音速火焰中的驻留时间和基体温度。喷涂距离合适将促进材料的

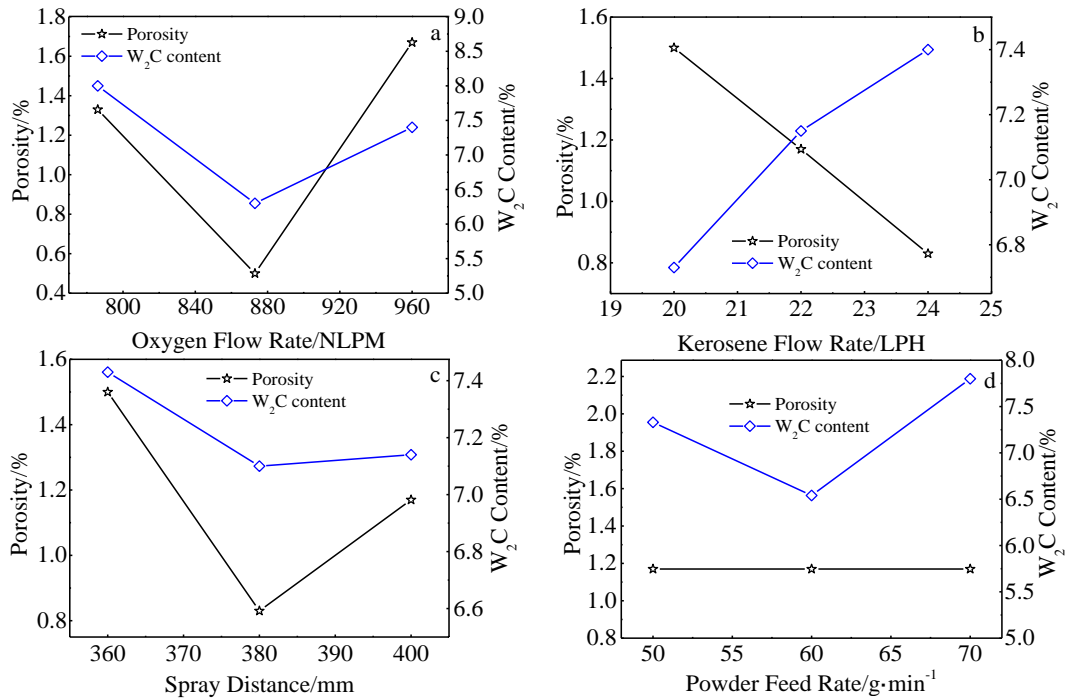


图 6 喷涂参数对孔隙率和 W₂C 含量的影响

Fig.6 Influence of parameters on porosity and W₂C%: (a) oxygen flow rate, (b) kerosene flow rate, (c) spray distance, and (d) powder feed rate

熔化，获得更加致密的涂层，同时避免基体过热，致使 WC 过度分解；而喷涂距离过远，驻留时间过长，材料氧化过多，WC 分解量增加，同时粉末变冷，涂层孔隙率增加，如图 6c 所示。试验表明，较为合适的喷涂距离为 380 mm，此时涂层孔隙率为 0.83%，W₂C 含量为 7.1%，如图 6c 所示。

图 6d 所示的试验结果表明，送粉量的变化几乎不会引起涂层孔隙率的变化，送粉量从 50 g/min 增加至 60 g/min 时，W₂C 含量也从 7.3% 降低到 6.5%；而当送粉量从 60 g/min 增加至 70 g/min 时，W₂C 含量又从 6.5% 增加到 7.8%；这是因为随着早期送粉量的增加，粉末材料获得的能量下降，温度降低，从而减轻了 WC 的分解；而当粉末增加过多后，火焰对粉末的拖拽能力下降，粉末的飞行速度下降，驻留时间上升，从而造成了 WC 分解加剧，W₂C 含量增加。

综上所述，优化的 WC10Co4Cr 涂层制备工艺参数为：氧气流量，873 NLPM；煤油流量，22 LPH；喷涂距离，380 mm；送粉量，60 g/min。

2.2 优化的 WC10Co4Cr 涂层组织

优化后获得涂层的组织如图 7 所示。

优化后的 WC10Co4Cr 涂层与基体结合紧密，均匀，内部孔隙均匀，约 1 μm，基本呈圆形分布，孔隙率不大于 1%，显微硬度 HV_{0.3} 达到 12048 MPa，WC 颗粒为 Co、Cr 粘结相紧密的结合在一起，这将提供

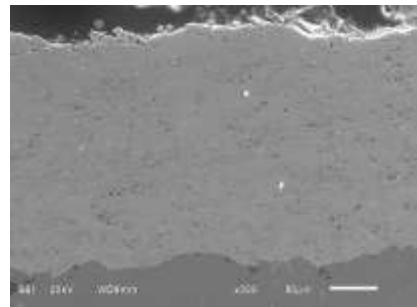


图 7 涂层剖面组织

Fig.7 Section microstructure of the coating

给材料表面良好的耐磨和防腐性能。

2.3 优化的 WC10Co4Cr 涂层结合强度

良好的涂层组织必然产生较高的涂层与基体结合效果，随后的涂层结合强度测量也证实了这一点，按

式(4), 计算结合强度测量值分别为 66、78 和 71 MPa, 按 Q/AVIC 06020 计算获得结合强度值 74.5 MPa, 达到了 AMS2447 的技术要求 (70 MPa)。

2.4 优化的 WC10Co4Cr 涂层耐磨性能

优化后的 WC10Co4Cr 涂层具有良好基体结合强度、内聚强度和超高的涂层硬度, 因此必然具有良好的耐磨性能, 涂层与 TC18 钛合金的摩擦系数、磨损体积和磨损率如表 3 所示。

表 3 WC10Co4Cr 涂层耐磨性能
Table 3 Wear performance of WC10Co4Cr coatings

Performance	TC18 substrate	WC coating
Friction coefficient	0.210±0.218	0.162±0.038
Wear volume/mm ³	3.017×10 ⁻²	4.854×10 ⁻⁴
Wear rate/mm ³ (N·m) ⁻¹	2.095×10 ⁻³	3.371×10 ⁻⁷

由上述测量结果可以看出, TC18 钛合金的耐磨性能较差, 其磨损率高达 2.095×10⁻³mm³/N·m; 而 WC10Co4Cr 涂层的磨损率仅为 3.371×10⁻⁷mm³/N·m, 与钛合金基体相比, 涂层几乎未磨损, 耐磨性能优异。

3 结 论

1) 氧气流量、煤油流量、喷涂距离和送粉量等工艺参数对 WC10Co4Cr 涂层具有较明显的影响, 孔隙率和 W₂C 含量呈现出各自不同的变化。

2) 优化的喷涂工艺参数: 氧气流量 873 NLPM, 煤油 22 LPH, 喷涂距离 380 mm, 送粉量 60 g/min。

3) 优化的 WC10Co4Cr 涂层与基体结合紧密, 组织均匀, 其孔隙率不大于 1%, 显微硬度 HV_{0.3} 为 12048

MPa, 结合强度可达到 74.5 MPa, 涂层弯曲测试后无龟裂、脱落, 具有很好的韧性。WC10Co4Cr 涂层的磨损率仅为 3.371×10⁻⁷mm³/N·m, 与 TC18 钛合金基体相比, 涂层几乎未磨损, 耐磨性能优异。

参考文献 References

- [1] Jia Baifang(贾百芳), Yang Yi(杨义), Zhou Wei(周伟) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 10(S): 587
- [2] Han Dong(韩栋), Zhang Pingsheng(张鹏省), Mao Xiaonan(毛小南) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 24(2): 46
- [3] Wang Yaming(王亚明), Jiang Bailing(蒋百灵), Lei Tingquan(雷庭权) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2003, 3: 38
- [4] Yang Weihua(杨伟华), Zhou Haibi(周海滨), Wang Chu(王纯). *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 10(S): 997
- [5] Wu Hongyan(吴红艳), Zhang Pingze(张平则), Xu Jiang(徐江) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 20(4): 74
- [6] Deng Chunming(邓春明), Zhou Kesong(周克崧), Liu Min(刘敏) *et al.* *Machinist*(机械工人)[J], 2007, V5: 31
- [7] Zhou Kesong(周克崧), Song Jinbing(宋进兵), Liu Min(刘敏) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2002(12): 1
- [8] Keith, Legg. *Hard Chrome Replacement Options*, www.rowan-technology.com[R], TWI Technical Reports, Cambridge: 2013
- [9] Wu Zijian(吴子健), Wu Chaojun(吴朝军), Wang Quansheng(王全胜) *et al.* *Thermal Spraying Technology and Application*(热喷涂技术与应用)[M]. Beijing: China Machine Press, 2006: 25
- [10] AMS 2447C[S], 2006

Preparation and Performance of WC10Co4Cr Coatings on TC18 Alloy

Yang Weihua

(Beijing Aeronautic Manufacturing Technology Research Institute, Science and Technology
on Power Beam Processes Laboratory, Beijing 100024, China)

Abstract: Spraying WC10Co4Cr coatings by HVOF on typical aerial material TC18 alloy is one of most important methods to improve its wear resistance. In this paper, oxygen flow rate, kerosene, spray distance and powder feed rate were main parameters and L9_3_4 orthogonal experiments were set up. Comparing with influences of parameters on porosity and W₂C content, optimized parameters were found. The optimized WC10Co4Cr coatings' performance is as follows: its porosity is less than 1%, its micro-hardness HV_{0.3} is 12048 MPa, and its bonding strength is 74.5 MPa. All of these have met with AMS 2447 standard. Under the test conditions, the wear loss of WC10Co4Cr coatings is 3.371×10⁻⁷mm³/N·m and that of TC18 is 3.371×10⁻⁷ 2.095×10⁻³mm³/N·m. The wear resistance of TC18 is improved greatly.

Key words: HVOF; WC10Co4Cr coatings; orthogonal experiment; porosity; W₂C; bonding strength

Corresponding author: Yang Weihua, Engineer, Beijing Aeronautic Manufacturing Technology Research Institute/ Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-85701575, E-mail: junioryang@sina.com