

低温爆炸喷涂 WC 涂层的理论与实验研究

韩志伟, 郭婉肖, 李亚宁, 王伯良

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 为解决爆炸喷涂过程中 WC 颗粒由于高温导致的脱碳问题, 设计了一种带有拉瓦尔喷管的爆炸喷涂装置, 利用该装置进行了爆炸喷涂 WC 涂层的理论和实验研究。基于等熵流的数值计算结果表明, 喷管可以有效降低载气的温度, 并可 WC 颗粒加速至 1000 m/s 以上。利用压力传感器测试了喷管入口和出口处的压力, 计算了气流马赫数。在喷管出口处采用激光遮挡法测试了粒子的速度, 测试结果与数值计算结果具有较好的一致性。采用扫描电镜、金相显微镜和 XRD 对碳化钨颗粒、涂层进行了表征。结果表明, 喷管的使用可以有效避免脱碳现象。该研究为解决爆炸喷涂碳化钨过程中的脱碳问题提供了一种新思路。

关键词: 爆炸喷涂; 碳化钨; 低温; 喷管

中图分类号: O389; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1867-05

磨损与腐蚀是机械设备中金属部件失效的主要形式^[1]。为提升部件的使用寿命和可靠性, 科研工作者在对抗材料的磨损与磨蚀上开展了大量的研究^[2-8]。在众多抗磨材料中, 碳化钨 (WC) 硬质颗粒具有较高的硬度、强度、弹性模量和化学稳定性, 对摩擦、磨损和腐蚀具有很好的抵抗作用^[9], 常常以热喷涂的方式在燃气轮机、柴油机、涡轮机等金属部件的表面形成涂层, 以改善其耐磨、防腐性并对其进行修复^[10-13]。

爆炸喷涂是热喷涂技术的一种, 与其他喷涂方法相比, 爆炸喷涂获得的涂层具有致密性高、与基体结合性好、孔隙率低、成本低、对工件热损伤小等特点^[14], 特别适用于以碳化钨为代表的高熔点材料涂层^[15-17]。在以热喷涂方法制备碳化钨涂层过程中发现, 碳化钨对热较为敏感, 容易在受热不均、温度过高的情况下发生脱碳现象, 生成碳化二钨甚至是金属钨, 导致涂层结合强度下降和组织致密性降低^[18-20]。为了防止在热喷涂过程中碳化钨涂层出现脱碳现象, 有研究人员采用在碳化钨粒子表面包覆氧化镁等低导热系数材料的方法, 阻止内部碳化钨颗粒被加热。该方法可以在一定程度上起到对碳化钨的隔热保护作用^[21]。也有研究人员采用以钴、铬、镍等金属包覆碳化钨的方法阻止脱碳^[22]。这几种方法不可避免地引入杂质, 存在一定的局限性。与对原材料进行改性相比, 喷涂工艺参数如燃气种类、粒子加热时间、粒子速度等对喷涂质量具有更显著的影响^[23]。

本实验在传统爆炸喷涂设备基础上, 在喷枪末端连接一段拉瓦尔喷管, 利用拉瓦尔喷管实现加速气流并降低气流温度, 既保证了碳化钨颗粒获得足够的动能, 同时避免了碳化钨颗粒由于过热而出现的脱碳现象, 实现了低温条件下在不锈钢基材表面以爆炸喷涂法制备碳化钨涂层。

1 实验

1.1 实验原材料与实验装置

爆炸喷涂用碳化钨粉末为火焰喷涂技术生产的 WC 粉末, 粉末中位粒径为 34 μm (图 1)。

喷枪内径 25 mm, 长度 1000 mm。喷管入口直径 10 mm, 喉部直径 7.0 mm, 出口直径 16 mm, 扩张段

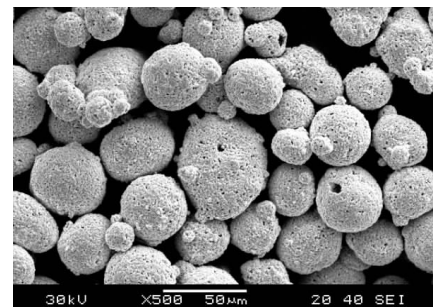


图 1 碳化钨粉末扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of WC particles

收稿日期: 2018-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (11702142)

作者简介: 韩志伟, 男, 1984 年生, 博士, 副研究员, 南京理工大学, 江苏 南京 210094, 电话: 025-84315526, E-mail: hanzhiwei@njust.edu.cn

长 240 mm。低温爆炸喷涂装置示意图如图 2 所示。爆炸喷涂参数如表 1 所示。

1.2 粒子速度测试

为获得粉末到达基体时的平均速度，采用激光遮挡法 (Laser extinguish) 对粒子的速度进行测试。试验时使两束激光 (Laser 1 和 Laser 2) 平行穿过测试区域，利用光敏电阻接收穿过测试区的激光，并进行光电转换将信号传输至数据采集仪。当测试区有粒子穿过时，光信号被遮挡，测试得到的电信号出现下降沿，利用两束平行激光之间的距离 L 与 Laser 1、Laser 2 信号之间的时间差 Δt 即可计算得到粒子经过两束平行激光时的平均速度。测试原理如图 3 所示。

1.3 喷管参数测试

在喷管入口安装 1 支 Kistler 公司的 603B 型压力传感器，对爆炸喷涂过程中喷管入口的压力进行测试；在喷管出口轴向，距离喷管出口 12 mm 的位置安装



图 2 低温爆炸喷涂装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of low temperature detonation spray rig

表 1 涂层制备工艺参数

Table 1 Spray parameters of the detonation coating

Spray parameter	Value
Oxygen flow rate/L·min ⁻¹	196.8
Hydrogen flow rate/L·min ⁻¹	393.6
Purge gas flow rate/L·min ⁻¹	300.0
Powder flow rate/g·min ⁻¹	16.8
Spray distance/mm	40.0
Spray frequency/Hz	1.0

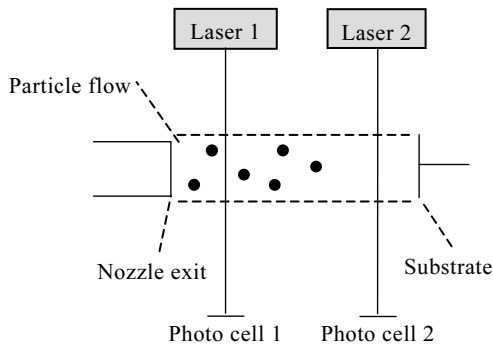


图 3 粒子速度测试原理图

Fig.3 Sketch diagram of particle flow velocity test

Kulite 公司的 XCQ-055 型静压传感器，对喷管出口静压进行测试。利用上述压力获得低温超音速流的持续时间。

1.4 涂层结构与性能测试

采用日本电子公司的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对所用碳化钨粉末进行表征，利用奥林巴斯的 BX41M-LED 型金相显微镜对涂层微观形貌进行表征；采用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对碳化钨粉末及涂层进行物相分析。

2 结果与分析

2.1 粒子温度与速度的数值计算

由于喷管扩张角较小，为方便进行计算，可将喷管内的流动近似为一维流场。在此流场中，对于气相和固相均存在如下所示质量守恒方程、动量守恒方程和能量守恒方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} = -\frac{\rho u}{A} \frac{dA}{dx} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma_p}{\partial t} + \frac{\partial \sigma_p u}{\partial x} = -\frac{\sigma_p u_p}{A} \frac{dA}{dx} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u^2 + p)}{\partial x} = -\frac{\rho u^2}{A} \frac{dA}{dx} - \frac{\sigma_p}{\tau_v} (u - u_p) \quad (3)$$

$$\frac{\partial \sigma_p u_p}{\partial t} + \frac{\partial (\sigma_p u_p^2)}{\partial x} = -\frac{\sigma_p u_p^2}{A} \frac{dA}{dx} - \frac{\sigma_p}{\tau_v} (u - u_p) \quad (4)$$

$$\frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u E + p u)}{\partial x} = -\frac{\rho u E + p u}{A} \frac{dA}{dx} - \frac{\sigma_p}{\tau_v} (u - u_p) u_p - \frac{c_p \sigma_p}{\tau_T} (T - T_p) \quad (5)$$

$$\frac{\partial (\sigma_p E_p)}{\partial t} + \frac{\partial (\sigma_p u_p E_p)}{\partial x} = -\frac{\sigma_p u_p E_p}{A} \frac{dA}{dx} + \frac{\sigma_p}{\tau_v} (u - u_p) u_p + \frac{c_p \sigma_p}{\tau_T} (T - T_p) \quad (6)$$

式中， ρ 为密度， t 为时间， u 为速度， x 为距离， A 为截面积， T 为温度， p 为压力， E 为内能， σ 为粒子浓度， τ 为松弛时间。下标 p 代表粒子的相应参数。

为简化计算过程，假定在加速飞向基体过程中，喷涂材料粒子之间不发生碰撞。粒子速度 u_p 在气流的加速作用下不断增加，而气流速度 u 在粒子的拖拽作用下不断减小，直到二者趋于一致。将这一过程所用时间定义为速度松弛时间 τ_v ，可用以下公式表示：

$$\tau_v = \frac{m_p}{3\pi d_p \mu \frac{Re_p}{24} C_D} \quad (7)$$

该公式表明速度松弛时间与粒子质量 m_p ，粒子直径 d_p ，气流粘度 μ ，粒子雷诺数 Re_p ，以及粒子的拖曳系数 C_D 有关。Haider^[24]、Carlson^[25]等人的研究结果表

明，在低密度流体介质中运动的少量粒子，其拖曳系数 C_D 与粒子雷诺数 Re_p 、粒子马赫数 Ma_p 存在如下关系：

$$C_D = C_{D,0} \left(d_1 Re_p^{d_2} + \frac{Re_p}{24} \frac{d_3}{1 + \frac{d_4}{Re_p^{d_5}}} \right) \frac{1}{1 + \frac{Ma_p}{Re_p} [3.82 + 1.28 \exp(-1.25 \frac{Ma_p}{Re_p})]} \cdot \exp\left(-\frac{0.427}{Ma_p^{4.63}} - \frac{3}{Re_p^{0.88}}\right) \quad (8)$$

$$Re_p = \frac{d_p \rho |u - u_p|}{\mu} \quad (9)$$

$$Ma_p = \frac{|u - u_p|}{a} \quad (10)$$

其中， $C_{D,0}=24/Re_p$ ，为 Stokes 拖曳系数； μ 为气体粘度； a 为当地声速；常量 $d_1=0.1806$ ， $d_2=0.6459$ ， $d_3=0.4251$ ， $d_4=6880.95$ ， $d_5=1$ 。

与速度松弛时间的定义类似，室温粒子在加速飞向基体的过程中，其温度逐渐升高，气流温度逐渐降低，直至二者趋于一致，该时间称为温度松弛时间 τ_T ，可用公式表示为：

$$\tau_T = \frac{m_p C_{p,p}}{\pi d_p \lambda Nu} \quad (11)$$

其中， m_p 为粒子质量， $C_{p,p}$ 为粒子热容， d_p 为粒子直径， λ 为气体导热系数， Nu 为努塞尔数。根据 Carlson 等人的研究结果，在喷管内努塞尔数 Nu 可用以下公式进行计算：

$$Nu = \frac{Nu_0}{1 + 3.42 \frac{Ma_p Nu_0}{Re_p Pr}} \quad (12)$$

$$Nu_0 = 2 + 0.6 Pr^{1/3} d_p Re_e^{1/2} \quad (13)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (14)$$

其中， Pr 为普朗特数。

利用上述公式编制程序，以数值计算方法对粒子温度、速度进行求解。由于 H_2 、 O_2 以当量比混合，且其爆炸时间极短，因此可以进行简化计算，即 H_2 和 O_2 瞬间完成爆炸反应，产生的热量全部用于加热水蒸气。经计算可知，理论上喷管入口温度为 3500 K。喷管入口压力为 3.5 MPa，粒子初始温度为 300 K，初始速度为 0 m/s，进粉位置为喷管喉部，结合表 1 参数，可得到粒子温度与粒子速度，结果如图 4 和图 5 所示。由数值计算结果可以看出，喷管出口处粒子温度为 2465 K，该温度为粒子承受的最高温度。喷管出口处

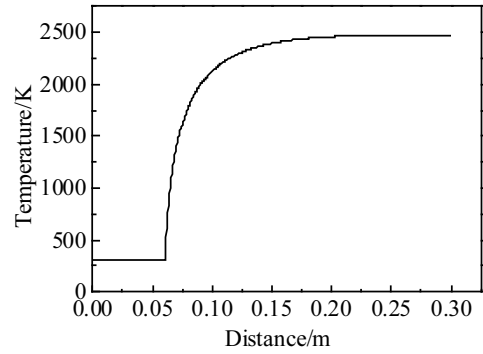


图 4 粒子温度计算结果

Fig.4 Calculated temperature profile of the particles

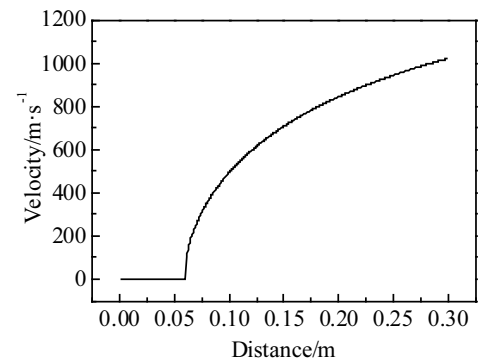


图 5 粒子速度计算结果

Fig.5 Calculated velocity profile of the particles

粒子速度可达到 1021 m/s。由此可见，拉瓦尔喷管有效降低了载气的温度，可以在一定程度上避免 WC 粒子脱碳现象的发生。

2.2 载气参数与粒子速度测试

利用压电式压力传感器测试喷管入口压力，由于喷管入口截面积远小于喷枪枪管截面积，可近似认为喷管入口压力为总压；利用静压传感器测试喷管出口处压力，该压力为滞止压力。测试结果如图 6 所示。

等熵流动方程式如下：

$$\frac{P_1}{P_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} Ma^2\right)^{\frac{-\gamma}{\gamma - 1}} \quad (15)$$

其中， P_0 为喷管入口处总压； P_1 为喷管出口处静压； γ 为载气绝热系数，本文中所用载气为水蒸气，因此 $\gamma=1.4$ ； Ma 为喷管出口处马赫数。由等熵流动方程式 (15) 可知，喷管出口马赫数与喷管入口压力和出口压力有关。将喷管入口、出口压力代入，可得到喷管出口处马赫数，结果如图 7 所示。由图 7 可知，喷管出口处气流马赫数平均值约为 2.8，超音速流持续时间 6~7 ms。

图 8 所示为激光遮挡法测试得的喷管出口粒子运动引起的电压-时间波形。经测量两条激光束间距为

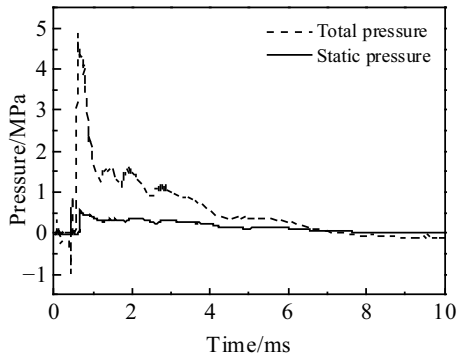


图 6 压力测试结果

Fig.6 Pressure test results

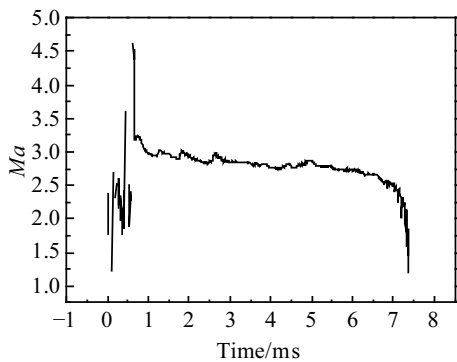


图 7 喷管出口气流马赫数计算结果

Fig.7 Calculated Mach number at the nozzle outlet

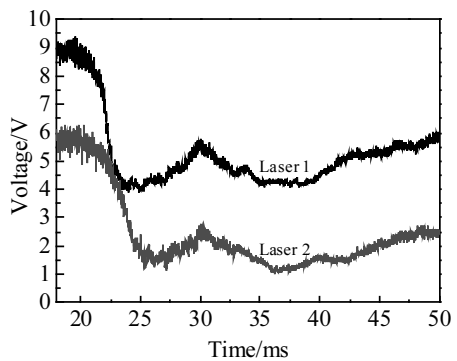


图 8 喷管出口粒子运动引起的电压-时间波形

Fig.8 Voltage-Time profile caused by particle flow at the nozzle outlet

42.3 mm, 粒子平均速度约 1000 m/s。该测试结果与数值计算结果吻合较好。

2.3 涂层结构与性能测试

采用金相显微镜和 X 射线衍射仪对涂层微观形貌及其物相进行了表征。图 9 为 WC 涂层在不锈钢基材表面的截面测试图。从测试结果可以看出, WC 涂层与基材的结合比较紧密, 未出现明显的脱离。图 10 为

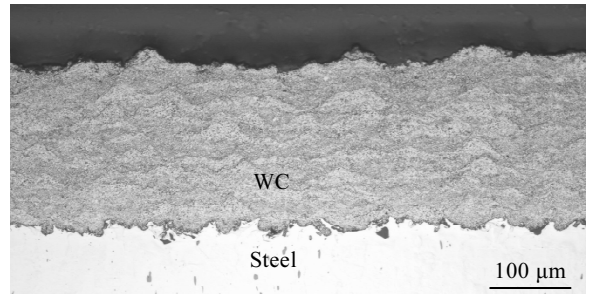


图 9 WC 涂层截面金相照片

Fig.9 OM image of cross-section of WC coating

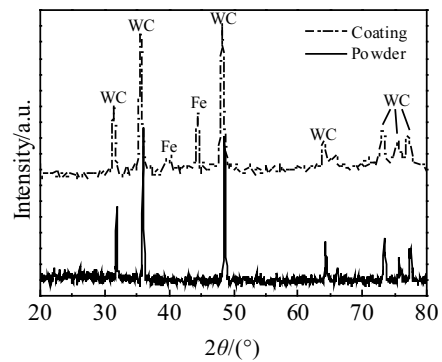


图 10 WC 颗粒和涂层的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of WC powder and coating

WC 颗粒和涂层的 XRD 图谱。可以看出, WC 颗粒所有的特征峰在涂层的 XRD 图谱上都有体现。与 WC 颗粒相比, WC 涂层在 40.2°和 44.5°附近出现了 2 个衍射峰, 经物相查询可知, 这 2 个衍射峰为基材中 Fe 元素的衍射峰。由此可得到结论, 爆炸喷涂过程中 WC 颗粒并未出现明显的脱碳现象。

3 结论

1) 在喷枪出口增加拉瓦尔喷管可以有效降低载气温度, 并且可以将 WC 粒子加速至 1000 m/s 以上。粒子速度测试结果能够较好地与计算结果相吻合。

2) 涂层具有较好的致密性。将拉瓦尔喷管引入爆炸喷涂可以较好地避免高温导致的脱碳现象。

3) 本研究为解决爆炸喷涂 WC 过程中的脱碳问题提供了一种新思路。

参考文献 References

[1] Feng Yan(冯 艳), Wang Richu(王日初), Yu Kun(余 琨). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1820

[2] Vera E E, Vite M, Lewis R *et al. Wear*[J], 2011, 271(9-10): 2116

- [3] Hashemi R, Hussain G. *Wear*[J], 2015, 324-325: 45
- [4] Li Huanying, He Huibo, Han Wenqiang *et al. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*[J], 2015, 16(4): 781
- [5] Saravanan I, Perumal A E, Issac R F *et al. Materials & Design* [J], 2016, 92(1): 23
- [6] Fei Yuhuan, Huang Chuanzhen, Liu Hanlian *et al. Key Engineering Materials*[J], 2016, 693: 1148
- [7] Lv Biao(吕 鏢), Wang Xiaohe(汪笑鹤), Hu Zhenfeng(胡振峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 555
- [8] Shen Yizhou(沈一洲), Tao Haijun(陶海军), Lin Yuebin(林岳宾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 23
- [9] Zhou Kesong(周克崧), Deng Chunming(邓春明), Liu Min(刘敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 33
- [10] Liu H W, Xu X J, Zhu M H *et al. Tribology International*[J], 2011, 44(11): 1641
- [11] Wang Tiegang, Liu Yanmei, Wang Qimin *et al. Current Applied Physics*[J], 2012, 12(2): 59
- [12] Shtertser A, Muders C, Veselov S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 26(23): 4763
- [13] Kamal S, Jayaganthan R, Prakash S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2009, 203(8): 1004
- [14] Heidari A, Wen J X. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(11): 6184
- [15] Wang Tiegang(王铁钢), Li Baisong(李柏松), Yan Bing(阎兵) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(3): 73
- [16] Wu Hong, Lan Xiaodong, Liu Yong *et al. Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1629
- [17] Ulianitsky V, Batraev I, Dudina D *et al. Surface & Coating Technology*[J], 2017, 318: 244
- [18] Zhao Liying(赵立英), Liu Pingan(刘平安). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2016, 44(6): 50
- [19] Wang Tiegang(王铁刚), Song Binghong(宋丙红), Hua Weigang(华伟刚) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(1): 115
- [20] Yuan Jianhui, Ma Chunwei, Yang Shanglei *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 285: 17
- [21] Bouaricha S, Legoux J G. *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 309: 355
- [22] Han J C, Jafari M, Park C G *et al. Materials Characterization* [J], 2017, 129: 207
- [23] Zhao Liying(赵立英), Liu Pingan(刘平安), Dai Hongchuan(代洪川). *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*(高校化学工程学报)[J], 2016, 30(2): 466
- [24] Haider A, Levenspiel O. *Powder Technology*[J], 1989, 58(1): 63
- [25] Carlson D J, Hoglund R F P. *AIAA Journal*[J], 1964, 2(11): 1980

Theoretical and Experimental Study on Preparing WC Coating via Low-temperature Detonation Spraying

Han Zhiwei, Guo Wanxiao, Li Yaning, Wang Boliang
(Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to solve the decarburization problems of WC particles caused by high temperature during detonation spray process, a detonation spraying device with Laval nozzle was designed. Theoretical and experimental studies on preparing WC coatings via detonation spraying were carried out by introducing the device. Numerical calculation results based on isentropic flow indicate that the temperature of the carrying gas could be decreased greatly by introducing the nozzle, meanwhile, the velocity of the WC particles could also be accelerated up to above 1000 m/s. Some pressure sensors were used to test the pressure in the entrance and the exit of the nozzle, and the Mach number of the gas was calculated. Laser Extinguish method was employed in the nozzle exit to measure the average velocity of the particles. Both theoretical and experiment results could match each other properly. SEM, metalloscope and XRD were used to characterize WC particles and the coatings. The test results reveal that the Laval nozzle could avoid decarburization phenomenon of WC particles effectively. This paper provides a new thought to solve the decarburization problems of WC particles during detonation spraying process.

Key words: detonation spraying; tungsten carbide; low temperature; nozzle