

# ZTA15 钛合金表面热喷涂 WC-12Co 涂层的组织及性能

金国栋<sup>1</sup>, 游涛<sup>2</sup>, 柴能<sup>2</sup>, 徐卫龙<sup>2</sup>, 李巍<sup>2</sup>, 姚谦<sup>2</sup>, 刘时兵<sup>2</sup>, 王洪锋<sup>2</sup>

(1. 海装沈阳局, 黑龙江齐齐哈尔 161000; 2. 沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022)

**摘要:** 采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 技术在 ZTA15 钛合金表面喷涂 WC-12Co 粉末, 可以得到较为致密的 WC 硬质涂层。通过 XRD 分析发现, 涂层内主要相为 WC, 并伴随少量的  $W_2C$  和  $Co_3W_3C$ , 未发现 Co 相的存在。涂层与基体之间不存在过渡区, 涂层内的组织之间为冶金结合, 涂层与基体之间为物理结合, 并且涂层与基体之间的结合强度略高于涂层组织自身强度。涂层的显微硬度可达到 HV11 045, 是 ZTA15 钛合金显微硬度值的 3 倍。涂层材料断口具有脆性断口特征, 涂层材料的强度和塑性均低于钛合金基体。

**关键词:** ZTA15; 热喷涂; WC-12Co

## 作者简介:

金国栋 (1984-), 男, 工程师, 主要从事金属材料铸锻造质量技术研究工作。  
E-mail: 999guodong@163.com

## 通讯作者:

游涛, 男, 高级工程师。  
E-mail: youtao168@126.com

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)04-0486-07

## 基金项目:

辽宁省科学技术计划指导计划; (2019JH8/1010006), 辽宁省科技计划 (2019010008-JH8/101), 辽宁省“兴辽英才计划” (XLYC1808030)。

## 收稿日期:

2020-06-23 收到初稿, 2020-12-17 收到修订稿。

ZTA15 合金是一种综合性能优异的中高强度钛合金, 具有良好的焊接性能、优异的耐腐蚀性能以及良好的强度、塑性配比<sup>[1]</sup>。近年来, 随着钛合金材料制备技术和加工技术的发展, 钛合金提炼及加工成本大幅降低, 钛合金在各行各业得到了广泛的应用, 尤其是在航空、航天以及海洋装备制造领域, 大量的钛合金部件替代了传统的钢制部件。

但是 ZTA15 合金同其他钛合金一样, 其材料硬度较低、抗磨损性能较差, 在同其他材料的部件存在相对摩擦运动的工况下, 钛合金易优先发生摩擦磨损, 从而影响工件的功能甚至带来失效风险<sup>[2-4]</sup>。因此, 近年来钛合金表面改性技术一直是钛合金应用方面的一个重点研究方向。目前, 常见的改善钛合金表面硬度及耐磨性的方法有微弧氧化<sup>[5-7]</sup>、激光熔覆<sup>[8-10]</sup>、热喷涂<sup>[11-13]</sup>、离子渗氮<sup>[14-15]</sup>、真空渗碳<sup>[16-17]</sup>等等。其中热喷涂技术中的超音速火焰喷涂 (HVOF) 技术, 是一种高效的表面处理方式, 它具有不影响基体组织和性能、涂层厚度范围宽、喷涂效率高的优点<sup>[18-19]</sup>。WC-Co 系材料是 HVOF 应用最广泛的喷涂材料之一, 其形成的涂层硬度具有硬度高、耐磨性强、抗腐蚀性优异的特点<sup>[20]</sup>。目前, 对钛合金表面热喷涂的研究多集中在涂层的组织、形貌、硬度、相组成等方面, 尚未有关于涂层对钛合金本体力学性能影响以及涂层材料断裂特性的研究。

本研究, 利用 HVOF 在 ZTA15 钛合金表面喷涂 WC-12Co 合金涂层, 对涂层的微观组织、相组成、元素分布、硬度性能进行了研究, 并通过试验分析了涂层与基体界面的形貌及元素组成、试样断口形貌特征。

## 1 试验过程

试验采用 ZTA15 钛合金, 试验前通过机械加工方法将金相试样加工成 50 mm × 20 mm × 20 mm 尺寸, 并对待喷涂表面进行吹砂处理, 以增加试样表面的粗糙度, 为喷涂提供良好的附着基底。拉伸试样按照  $\Phi 10$  mm 标准试样加工, 但试样中间的平直段在喷涂前加工成  $\Phi 8.5$  mm, 然后对平直段进行热喷涂, 将涂层厚度控制在 2 mm, 最后用外圆磨床将试样的平直段加工成标准尺寸。冲击试样

在喷涂前加工成8 mm × 8 mm × 55 mm, 在4个侧面喷涂后再用平面磨床加工成10 mm × 10 mm × 55 mm的标准冲击试样, 试样冲击缺口为U形, 采用线切割加工。喷涂材料为WC88-12Co粉末, 其成分为: 5.38% C、0.04% O、12.05% Co、0.02% Fe、余量W。喷涂设备采用HVOF超音速热喷涂机, 使用煤油和氧气作为火焰发生气体, 使用氩气作为载粉气体。

试样喷涂结束后, 使用带锯从金相试样上切取20 mm × 20 mm × 20 mm的试块, 试块截面用平面磨床磨平。试块表面抛光后使用腐蚀剂(10 mL的HF+5 mL的HNO<sub>3</sub>+85 mL的H<sub>2</sub>O)进行腐蚀。采用ZEISS Axio Vert. A1倒置万能材料显微镜和ZEISS EVO/MA25型扫描电镜进行显微组织观察、元素分析、试样断口观察、界面形貌观察, 采用MH-5数字式显微硬度计测量涂层的显微硬度, 采用XRD-7000型X射线衍射仪进行物相分析, 采用CSS-1120电子万能试验机进行拉伸试验, 采用JB-300W冲击试验机进行冲击试验。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 涂层相组成分析

对试样涂层表层进行XRD分析, 衍射图谱如图1所示。由图谱可以发现, 涂层中主要存在WC相, 以及少量的W<sub>2</sub>C和Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C相, 没有发现Co的存在。

WC相主要来自于喷涂的WC-12Co粉末, 是涂层的主要组成相。少量的W<sub>2</sub>C相是WC在热喷涂的高温条件下发生 $2WC + O_2 \rightarrow W_2C + CO_2$ 反应所导致的<sup>[21-22]</sup>。而姬寿长研究认为: W<sub>2</sub>C是WC粉在热喷涂过程中由于高温等因素导致WC分解、C的损耗所致<sup>[20]</sup>。根据WC-Co相图, Co、WC、O<sub>2</sub>在高温下会发生如下反应:  $3Co + 3WC + O_2 \rightarrow Co_3W_3C + 2CO$ , 因此喷涂粉末中的Co和WC在喷涂过程中发生反应, 形成了亚稳态的Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C<sup>[18, 20, 23]</sup>。涂层中未发现金属Co主要是因为它在喷涂过程中形成了非晶态<sup>[20]</sup>。

### 2.2 涂层组织分析

在金相显微镜下观察, 如图2所示, 可发现整个涂层呈现明显的亮白色, 可见涂层材料相比ZTA15钛合金基体更加耐腐蚀剂的侵蚀。整个涂层的厚度在0.2 mm左右, 在低倍和高倍显微镜下, 均无法清晰地分辨涂层的显微组织形貌, 涂层结构非常致密, 不存在裂纹及分层现象。这证明喷涂过程中WC-12Co粉末得到了充分熔化, 在高压气体下熔滴紧密地结合在一起熔覆在基体表面。涂层与基体之间具有明显的分界, 即使在高倍下也观察不到明显的过渡区。

在扫描电镜下观察涂层, 如图3所示, 可发现涂层组织呈现微小的颗粒的堆积形貌, 颗粒之间也没有明

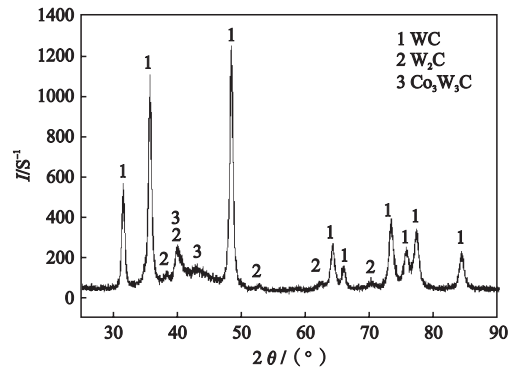
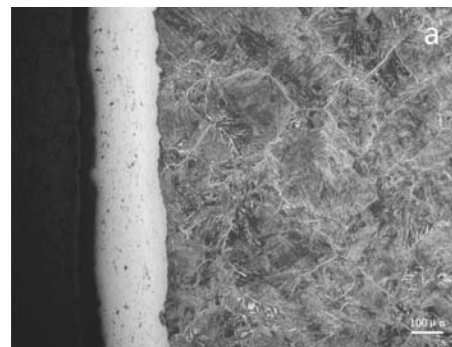
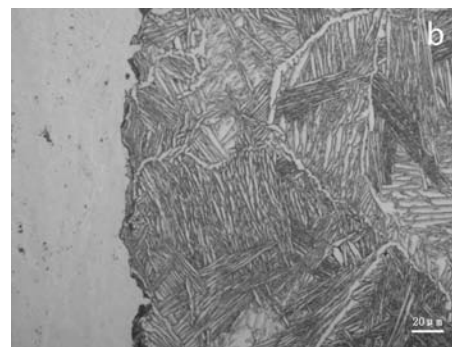


图1 涂层XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of coating



(a) 低倍



(b) 高倍

图2 涂层金相组织

Fig. 2 Structure of coating under metallographic microscope

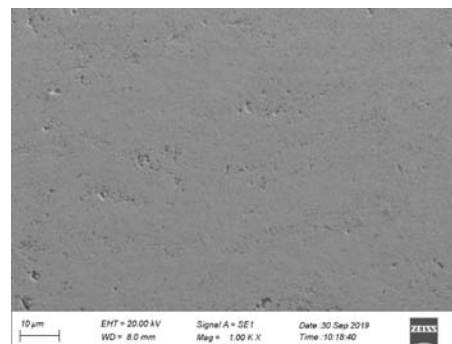


图3 涂层在扫描电镜下的形貌

Fig. 3 Morphology of coating under SEM

显的分层，这证明粉末熔滴之间达到了冶金结合。由图3可以观察到涂层中存在一定的孔洞，这主要是由于喷涂过程中，熔滴之间夹杂了气体所造成的。通过采用ZESS显微镜图像分析软件进行计算得到，观察区域内涂层组织的孔隙率为4%。

### 2.3 涂层成分分析

对试样截面进行能谱分析，分析结果如图4所示。由图4可以看出涂层组织中主要含有W、Co、C以及O四种元素。其中W元素和C元素的质量分数之和为86.12%，Co元素的质量分数为12.95%，二者比例接近88:12，因此结合XRD分析结果可以判断，涂层主要为

WC-12Co粉末的熔合产物；少量的O元素是助燃剂在燃烧过程形成的氧化物，混杂在熔融粉末中而引入涂层的。

图4b为涂层与钛基体界面处的元素能谱谱线图，其主要成分仍以WC-12Co为主，由于选区内存在基体组织，因此在能谱图中出现了少量的Ti元素。

对涂层截面进行元素线扫描，结果如图5所示。由元素线扫描图可以看出，涂层与基体的截面位于距离扫描起点的45  $\mu\text{m}$ 处，在界面处向基体方向W、C及Co元素含量都发生了陡降，陡降区域1~2  $\mu\text{m}$ ；而Ti、V等基体材料元素含量在界面处向基体方向发生了陡升，陡升区域也仅为2~3  $\mu\text{m}$ 。由此可以看出，涂层与基体之间没有明显的元素过渡区，涂层材料与钛合金

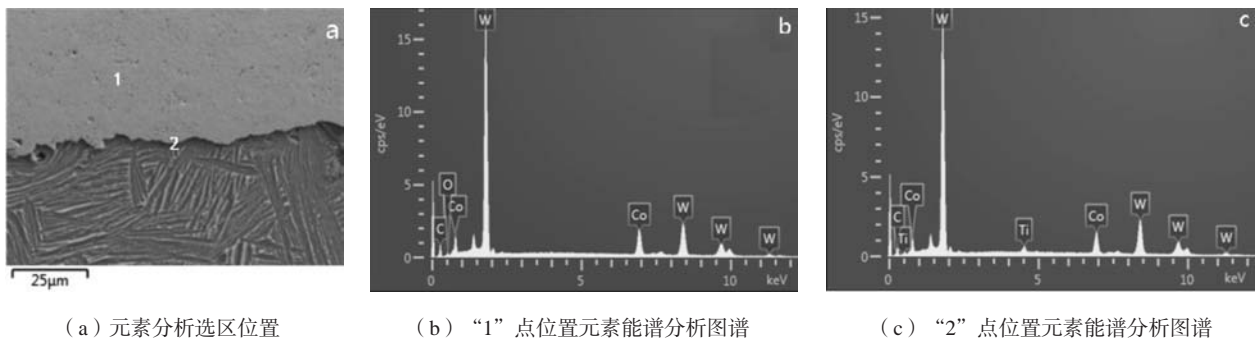


图4 涂层截面元素能谱分析图谱

Fig. 4 Element energy spectrum analysis of coating section

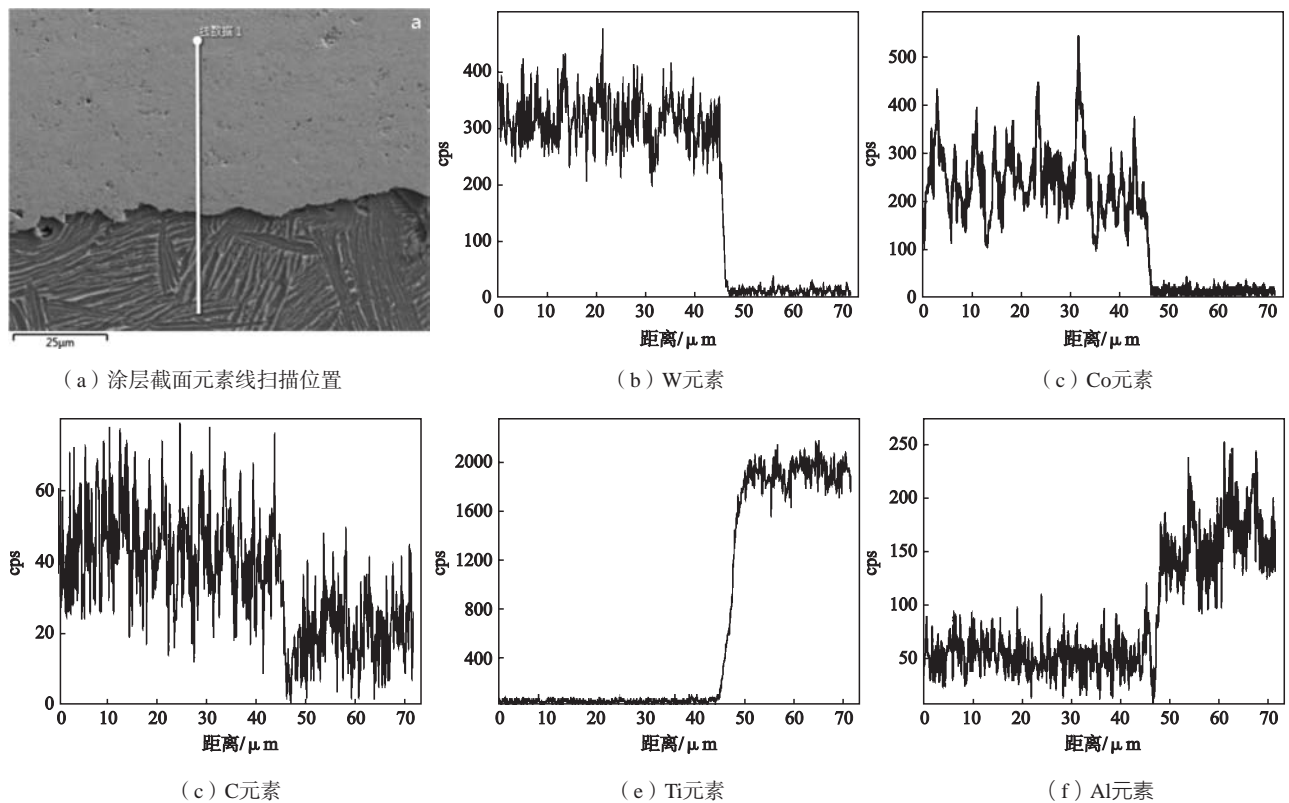


图5 涂层截面元素线扫描图谱

Fig. 5 Element line scanning of coating section

基体没有发生明显的元素扩散，所以涂层与基体之间的结合主要是以物理结合为主。

## 2.4 涂层硬度特性

对试样的涂层以及截面分别进行显微硬度测量，图6为涂层的五处测量点的硬度值柱状图，数值范围在HV1 973~1 096之间，硬度平均值为HV11 045。

对试样截面上的涂层位置、界面处以及基体进行显微硬度测量，其硬度值曲线如图7所示。由图7可以看出，涂层硬度是基体的3倍左右，界面处的硬度比基体高25%，这主要是由于硬度仪压头覆盖了一部分涂层组织和基体组织所形成的。

## 2.5 力学性能分析

对2根带涂层的拉伸试样进行拉伸试验，试验过程中发现，试样在发生弹性变形阶段，涂层即发生崩裂并从试样上脱离，如图8所示。

带涂层的拉伸试样和ZTA15合金拉伸试样的抗拉强度和屈服强度数值详见表1。

从表1中数据可以看出，带涂层的拉伸试样的抗拉强度和屈服强度明显低于ZTA15合金本体，可见WC-12Co涂层对试样的整体力学性能未形成加强作用。涂层在拉伸试验前期即崩裂，反映出涂层材料的塑性很差，并且涂层与基体之间的结合力也较低。

对2个带涂层的试样和2个本体试样分别进行冲击试验，测得冲击值详见表2。

由表2数据可见，带涂层的冲击试样的冲击值较ZTA15合金本体冲击值降低了约10%，这主要也是由于涂层材料本身的力学性能较差，影响了试样整体力学性能。

## 2.6 涂层 - 基体界面形貌与元素分析

在扫描电镜下观察涂层-基体分离后的界面形貌，如图9所示。可以看出，涂层剥离后形成的界面表面具有颗粒状结构层叠堆积的形貌特征，堆积的颗粒之

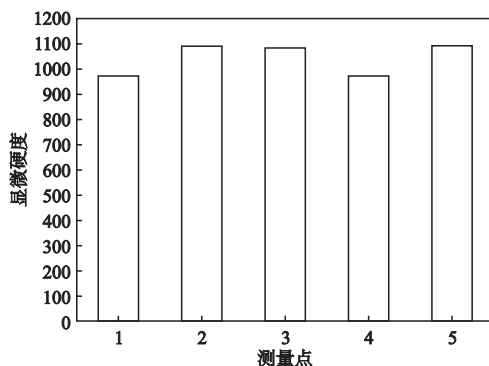


图6 涂层显微硬度值柱状图

Fig. 6 Microhardness histogram of coating

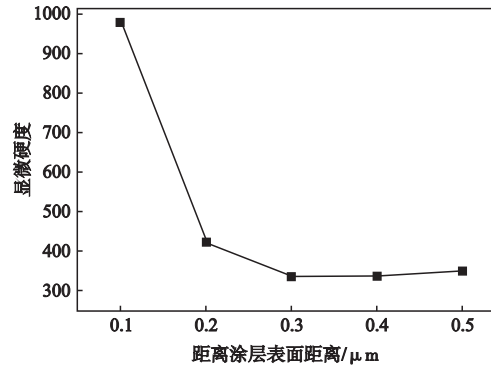


图7 涂层-基体截面的显微硬度分布曲线

Fig. 7 Microhardness distribution curve of coating - matrix cross section



图8 断裂后的拉伸试样

Fig. 8 Tensile specimen after fracture

表1 试样的拉伸性能  
Table 1 Tensile properties of specimens

样品类型	$R_m$ / MPa	$R_{p0.2}$ / MPa
带涂层试样	717	661
	716	658
ZTA15	942	837
	952	837

表2 试样的冲击性能  
Table 2 Impact property of specimens

样品类型	$K_{U2}$ / J
带涂层试样	38
	35
ZTA15试样	44
	48

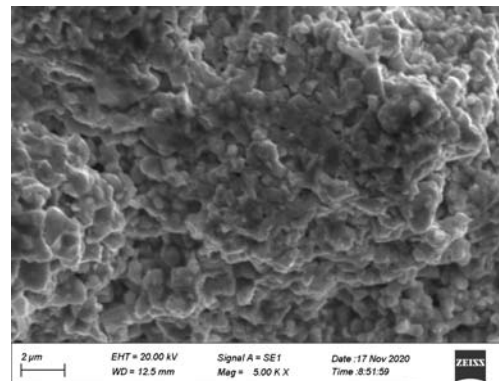


图9 涂层与基体分离后的界面形貌

Fig. 9 Interface morphology of coating and matrix after separation under SEM



间存在少量的空隙。这种形貌特征是热喷涂时液态的WC-12Co熔滴沉积在合金本体表面所致。

在界面上选取5处区域进行元素分析，图10为选区元素能谱谱线图，各元素分析结果统计情况见表3。由分析结果可以看出，界面表面的元素主要以W、Co、C为主，这3种元素的质量分数总和达到98.46%~99.03%。另外，还有少量的O和Ti元素，其中O元素来自于空气，Ti元素则来自于试样本体。

虽然涂层与试样基体发生分离，但从界面元素分析结果来看，基体表面仍覆盖着较多的涂层材料，试样本体并未完全裸露出来，可见涂层与基体之间的结合强度略高于涂层本体的强度。

## 2.7 试样断口分析

在扫描电镜下观察拉伸试样和冲击试样的断口形貌，图11为拉伸试样的断口形貌，由于试样断口周围

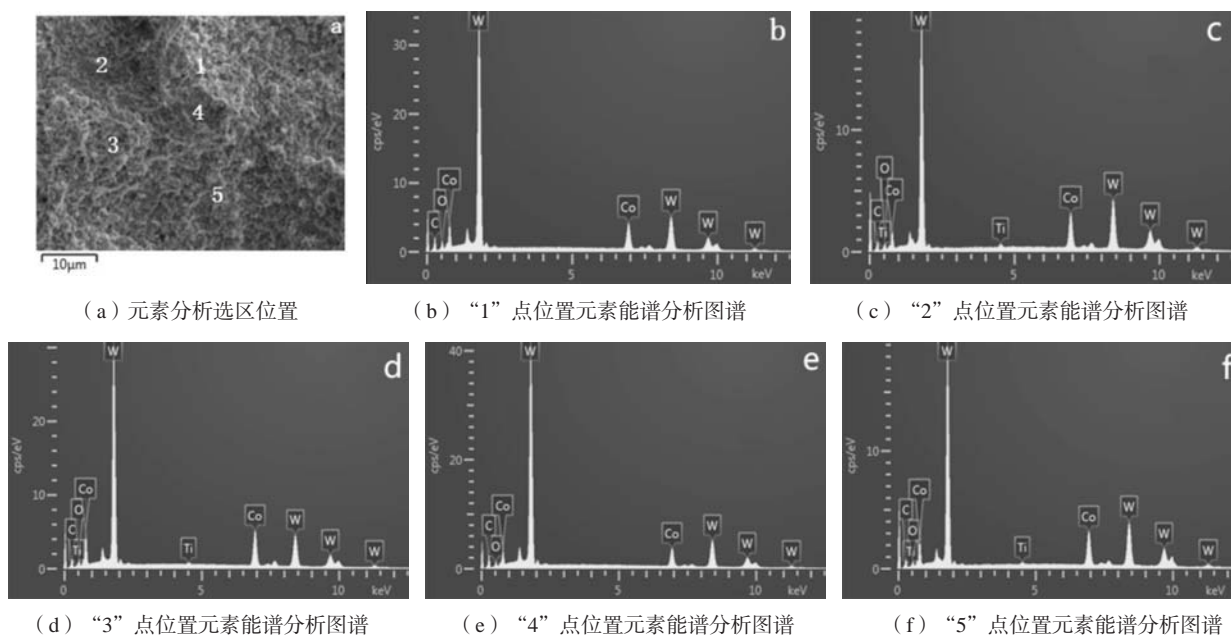


图10 涂层-基体界面微区元素能谱分析图谱

Fig. 10 Element energy spectrums analysis of coating-matrix interface

表3 涂层-基体界面微区元素含量

Table 3 Element content in microzone of coating-matrix interface

元素	选区1	选区2	选区3	选区4	选区5	$w_B / \%$
C	3.13	2.13	3.21	3.90	1.98	
O	1.03	0.69	1.11	0.98	0.77	
Ti	—	0.65	0.44	—	0.44	
Co	14.22	13.11	19.03	12.53	13.93	
W	81.62	83.41	76.22	82.60	82.88	

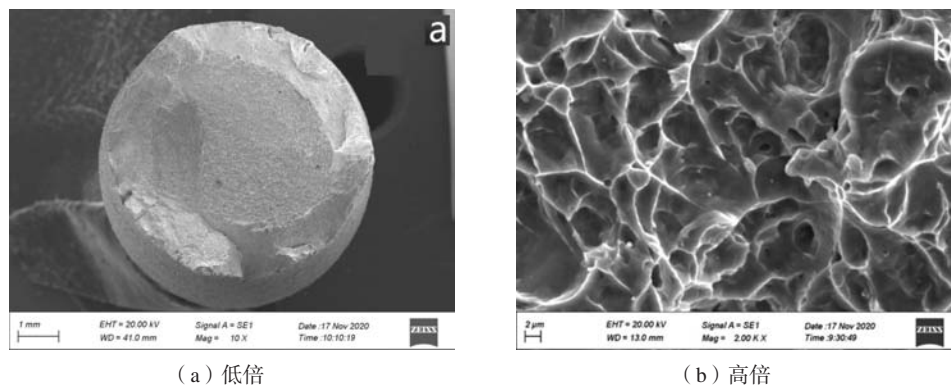


图11 拉伸试样断口形貌

Fig. 11 fracture morphology of tensile specimen under SEM

的涂层材料已经崩离，因此拉伸试样的断口为典型的钛合金韧性断口形貌。

图12为冲击试样的断口形貌，在试样U口相对一侧仍保留部分已经与基体剥离但未脱落的涂层，在涂层与基体之间有一层厚度约为40  $\mu\text{m}$ 的涂层材料黏连层覆盖在基体表面，这种形貌特征进一步证明了涂层与

基体之间的结合强度略高于涂层本体的强度。

图13为涂层材料的冲击断口形貌，其特征与涂层与基体分离后的界面形貌相似，也呈现出颗粒状结构层叠堆积的特征，并且局部还存在解理平面。另外，从图中还可看出，涂层内部并不是十分致密，颗粒状组织之间存在着少量的空隙。

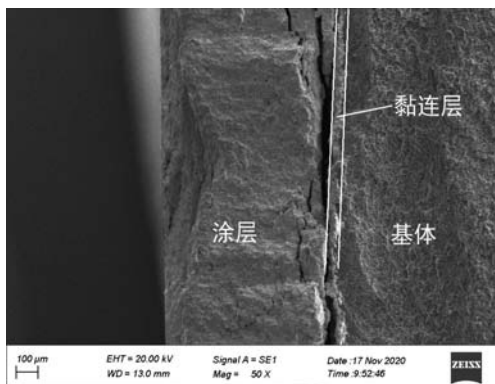


图12 冲击试样断口形貌

Fig. 12 Fracture morphology of impact specimen under SEM

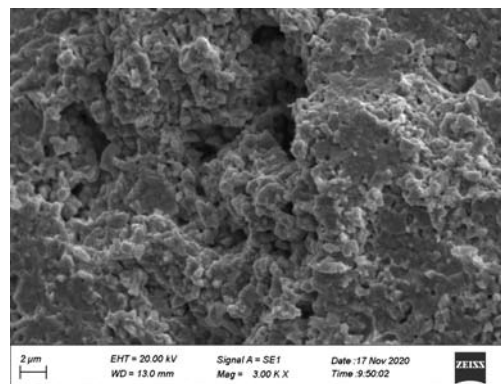


图13 涂层材料的冲击断口形貌

Fig. 13 Impact fracture morphology of coating material under SEM

### 3 结论

(1) 采用HVOF方法可喷涂WC-12Co粉末，可在ZTA15钛合金表面制备出厚度约0.2 mm的涂层，涂层内组织较为致密，孔隙率为4%，不存在裂纹及分层现象。

(2) 涂层内主要包含WC、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相，没有金属Co的存在。涂层与基体之间的分界明显，不存在组织及元素的过渡。涂层内的组织之间为冶金结合，涂层与基体之间为物理结合。

(3) 涂层的显微硬度可达到HV11 045左右，是ZTA15钛合金显微硬度值的3倍。从涂层向基体方向，在界面处出现显微硬度的陡降，涂层截面的硬度未形成梯度分布。

#### 参考文献:

- [1] 隋楠, 曹京霞, 黄旭, 等. 合金成分对TA15钛合金组织及力学性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2019, 39 (1): 48-54.
- [2] 齐玉明, 彭振军, 刘百幸, 等. 钛合金表面高硬度微弧氧化膜的制备和耐磨性研究 [J]. 表面技术, 2019, 48 (7): 81-88.
- [3] 冯秋元, 张永强, 史文, 等. 钛合金表面改性技术及涂层制备研究 [J]. 科技创新与应用, 2017 (23): 8-10, 12.
- [4] 张文毓. 钛合金表面耐磨处理技术研究现状 [J]. 全面腐蚀控制, 2017, 31 (2): 25-29, 87.
- [5] SEDELNIKOVA Mariya B, KOMAROVA Ekaterina G, SHARKEEV Yurii P, et al. Modification of titanium surface via Ag-Sr-and Si-containing micro-arc calcium phosphate coating [J]. Bioactive materials, 2019, 4: 224-235.
- [6] 王先, 于思荣, 赵严, 等. 微弧氧化时间对TA15合金陶瓷膜表面形貌和性能的影响 [J]. 材料导报, 2019, 33 (6): 2009-2013.
- [7] 奥妮, 刘道新, 徐星辰, 等. 表面活性剂对钛合金复合微弧氧化膜结构与耐磨性能的影响 [J]. 钛工业进展, 2019, 36 (1): 13-18.
- [8] QI Chaoqi, ZHAN Xiaohong, GAO Qiyu, et al. The influence of the pre-placed powder layers on the morphology, microscopic characteristics and microhardness of Ti-6Al-4V/WC MMC coatings during laser cladding [J]. Optics and Laser Technology, 2019, 119: 105572.
- [9] 李春燕, 寇生中, 赵燕春, 等. 钛合金表面激光熔覆Co-WC复合涂层的组织及力学性能 [J]. 功能材料, 2015, 46 (7): 07025-07029.
- [10] LI Wei, XU Peiquan, WANG Yueyue, et al. Laser synthesis and microstructure of micro-and nano-structured WC reinforced Co-based cladding layers on titanium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 10-22.

- [11] 丁丰, 张平则, 魏东博, 等. TC18表面超音速火焰喷涂WC-12Co和WC-10Co4Cr涂层的耐腐蚀性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30 (6): 563-569.
- [12] 纪朝辉, 孙振, 丁坤英, 等. 钛合金与WC-17Co涂层界面结合性能分析 [J]. 焊接学报, 2017, 38 (2): 5-9.
- [13] 左晓婷, 刘鸿彦, 郗运富, 等. 探讨几种提高TC4钛合金表面硬度的方法 [J]. 石油和化工设备, 2019, 22 (10): 78-82.
- [14] 韦乃安, 代明江, 韦春贝, 等. 等离子渗氮对TC4钛合金结构和性能的影响 [C]// 粤港澳大湾区真空科技创新发展论坛暨2018年广东省真空学会学术年会论文集. 广东省真空学会, 2018: 158.
- [15] 王琳, 孙枫, 王赟, 等. TC4钛合金的离子渗氮工艺 [J]. 金属热处理, 2018, 43 (9): 171-175.
- [16] 赵润宇, 杨峰, 颜志斌, 等. TA2钛合金真空渗碳层组织及性能研究 [J]. 贵州师范大学学报 (自然科学版), 2017, 35 (6): 99-103.
- [17] 宋华华, 于芸, 刘汇河, 等. TC11钛合金的真空渗碳工艺 [J]. 金属热处理, 2014, 39 (12): 67-69.
- [18] 查柏林, 高双林, 袁晓静, 等. 厚度对HVOF喷涂WC-12Co涂层结构的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46 (2): 509-514.
- [19] 邢艳辉. 基于超音速火焰喷涂WC-12Co涂层的显微及性能的研究 [J]. 机械研究与应用, 2018, 31 (6): 41-46.
- [20] 姬寿长, 李争显, 杜继红, 等. Ti6Al4V合金表面超音速火焰喷涂WC-12Co涂层组织及相分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41 (11): 2005-2009.
- [21] 李燕辉. TC4钛合金表面WC基涂层的制备与组织性能的研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018.
- [22] 杨伟华. TC18表面WC10Co4Cr涂层制备工艺及性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46 (S1): 161-165.
- [23] 梁存光, 李新梅, 张鹏飞. 等离子喷涂WC-12Co涂层的组织与性能 [J]. 材料保护, 2017, 50 (6): 9-12.

---

## Structure and Properties of WC-12Co Coating by HVOF on ZTA15 Alloy

JIN Guo-dong<sup>1</sup>, YOU Tao<sup>2</sup>, CHAI Neng<sup>2</sup>, XU Wei-long<sup>2</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, YAO Qian<sup>2</sup>, LIU Shi-bing<sup>2</sup>, WANG Hong-feng<sup>2</sup>

(1. Military Representative Bureau in Shenyang, Navy Equipment Department, Qiqihar 161000, Heilongjiang, China; 2. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

### Abstract:

A dense coating with WC phase was formed by HVOF technique and spraying WC-12Co powder on the surface of ZTA15 alloy. The XRD analysis shows that WC is the main phase in the coating, with a small amount of  $W_2C$  and  $Co_3W_3C$ , and no Co phase is found. There is no transition zone between the coating and the substrate, the microstructure in the coating is metallurgical bonding, but the coating and the substrate are physical bonding, and the bonding strength between coating and substrate is slightly higher than that of coating. The microhardness of coating can reach HV11 045, which is 3 times higher than that of ZTA15 alloy. The fracture of coating material is characterized by brittle fracture, and the strength and plasticity of coating material is lower than that of titanium alloy substrate.

### Key words:

ZTA15; HVOF; WC-12Co