第 28 卷第 4 期 Volume 28 Number 4 2018 年 4 月 April 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.04.17

AC-HVAF 制备 FeB/Co 金属陶瓷涂层及其 耐液锌的腐蚀性能



叶 平^{1,2}, 尹付成^{1,2}, 刘 烨^{1,2,3}, 欧阳雪枚^{1,2}, 谢小龙^{1,2}

(1. 湘潭大学 材料科学与工程学院,湘潭 411105;
2. 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室,湘潭 411105;
3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘 要:采用烧结破碎法制备了 FeB/Co 金属陶瓷粉末,探讨活性燃烧高速燃气喷涂(AC-HVAF)制备的 FeB/Co 涂 层中 Co 含量对 FeB/Co 涂层孔隙率、硬度、结合强度、抗热震性能和磨粒磨损性能等的影响,研究 FeB/Co 涂层 在熔融锌液中的腐蚀情况,分析 FeB/Co 涂层在锌液中的失效机理。结果表明:随着粘结相 Co 含量的提高,涂层 致密度提高;当 Co 含量由 8%增加到 17%(质量分数)时,涂层的孔隙率降低,涂层硬度先提高后降低,涂层结合 强度提高,涂层抗热震性能先提高后降低。与 316L 不锈钢基底材料相比,FeB/Co 涂层具有更优异的耐锌液腐蚀 性能及耐磨粒磨损性能;FeB/Co 涂层在锌液中的润湿性很差,相比 Co 含量为 8%和 17%的涂层,Co 含量为 12% 的涂层具有最佳的耐蚀性能。随着腐蚀的进行,涂层局部出现宏观裂纹,腐蚀沿着裂纹进行并形成脆性(Fe,Co)Zn₁₃ 相,导致涂层剥落并漂移到锌液中,从而使涂层失效。

关键词: AC-HVAF; FeB/Co; 涂层; 锌液腐蚀

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0782-10

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

热浸镀锌镀层由于耐蚀性强、生产效率高、成本 低且工艺日趋成熟,目前成为应用最广泛的钢铁防护 技术之一。但是由于锌液对几乎所有的金属都具有强 烈的腐蚀性,镀锌生产线上与液态锌及镀锌产品直接 接触的部件(沉没辊、导向辊,支撑辊等)的耐蚀性及 耐磨性成为镀锌行业提高效益的最大瓶颈^[1-3]。

多年来,科研工作者从整体材料和材料表面处理 两个方向进行了大量研究。金属陶瓷涂层由于易于修 复且继承了陶瓷材料优良的耐蚀性和耐磨性能以及金 属材料的良好韧性而在镀锌生产线上得到了广泛应 用,其中典型的有 WC/Co 系列^[4-6]、MoB/CoCr 系列^[7-9] 等。但是 W 和 Mo 等粉末价格相对较高且在热喷涂过 程中,WC 系列粉末容易发生脱碳和相的分解,形成 W₂C 和η(Co₃W₃C、Co₆W₆C)等脆性相使得涂层的力学 性能显著降低,严重降低了涂层的寿命,当服役温度 为 540 ℃及以上时,涂层失效更快^[10-11]。相比于普通 火焰喷涂,超音速火焰喷涂(HVOF)的焰流速度高、焰 流温度低、喷涂粒子在空中停留时间短,从而粒子氧 化程度低,因此非常适合制备金属陶瓷涂层^[12-15]。活 性燃烧高速燃气喷涂工艺(AC-HVAF)是近几年发展起 来的一种新型喷涂工艺,其特点是通过燃料在压缩空 气中的燃烧产生高速气流加热粉末,粉末被加热到熔 融状态,并将粉末加速到 700m/s 以上,撞击基底形成 涂层。与传统超音速火焰喷涂相比,其喷涂速率提高 了 5~10 倍,且涂层具有极高致密度和极低氧化物等优 良特点^[16-17]。

已有研究表明^[18-19],硼化物陶瓷具有良好的耐熔 融锌腐蚀性能、良好的热稳定性、优异的耐磨性能以 及价格低廉等优点。本研究中以 FeB 为耐蚀相,Co 为粘结相,将单相 FeB 粉和 Co 粉经气流粉碎、球磨 混粉、烧结破碎等工艺制得 FeB/Co 金属陶瓷粉 末,并通过 AC-HVAF 工艺制备了 FeB/Co 金属陶瓷 涂层。旨在研究 FeB/Co 涂层中 Co 含量对涂层的孔 隙率、硬度、结合强度、抗热震性能、磨粒磨损性能 等的影响以及 FeB/Co 涂层耐熔体锌腐蚀性能及其失 效机理。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471141)

收稿日期: 2017-01-06; 修订日期: 2017-07-30

通信作者: 尹付成,教授,博士; 电话: 0731-58292213; E-mail: fuchengyin@xtu.edu.cn

1 实验

1.1 喷涂粉末的制备

实验用 Co 粉纯度为 99.99%, 平均粒度为 2.3 μm, 单相 FeB 粉原始粒度小于 297 µm, 经气流粉碎后, 平 均粒度为 2 um。球磨前, 向粉末中加入聚乙二醇 (PEG),其与粉末的质量比为1:100。两种粉末经行星 式球磨机湿磨混粉 8 h,其中球磨机转速为 220 r/min, 球料质量比为 3:1, 大小球质量比为 1:2, 湿磨介质为 无水乙醇。球磨后的粉末在 80 ℃真空干燥箱干燥 8 h。 将充分干燥的粉末置于真空烧结炉内进行烧结,在室 温至420 ℃温度区间升温速率为2 ℃/min,且在300 ℃ 和 420 ℃分别保温 80 min 进行脱胶, 在 420 ℃至 1250 ℃烧结阶段,升温速率为9 ℃/min, 且在 1160 ℃ 保温 120 min, 使得在球磨过程中产生的亚稳相 Fe₃B 转变为稳定相 Fe₂B^[20],在 1250 ℃保温 150 min,实现 烧结胚体的致密化。将烧结完成的胚体经过破碎、研 磨、筛分获得孔径 48 µm 的筛下物,最后通过筛分去 除粒径小于 37 µm 的粉末粒子,从而获得平均粒径为 40 µm 的 FeB-8Co、FeB-12Co、FeB-17Co 喷涂粉末。

1.2 涂层的制备

采用美国 Kermetico 公司生产的 AK06 型 AC-HVAF 喷涂设备将 3 种不同成分的粉末沉积在 316L 不锈钢基底板上获得 3 种涂层,其喷涂工艺参数 如表 1 所列。

1.3 涂层性能检测试验

 1.3.1 涂层孔隙率、硬度、结合强度测试 采用 Digital Micrograph 软件测量涂层表面 SEM

表1 FeB/Co涂层喷涂工艺参数

Table 1	Spraying	parameters	of FeB/Co	coating
---------	----------	------------	-----------	---------

	-
Spray parameter	Value
Air flow rate/($L \cdot min^{-1}$)	89
Propane flow rate/($L \cdot min^{-1}$)	83
Hydrogen flow rate/($L \cdot min^{-1}$)	35
Nitrogen flow rate/($L \cdot min^{-1}$)	30
Pace distance/mm	2
Spray distance/mm	193
Spray angle/(°)	90
Nozzle length/mm	150
Powder feed rate/($g \cdot min^{-1}$)	60
Gun movement speed/(mm \cdot s ⁻¹)	800

像的孔隙率,每个成分测量3个视场并求平均值作为 该涂层的孔隙率;采用 MH-5L 型显微维氏硬度计测 量涂层的截面硬度,测量5个点的硬度并求平均值作 为该涂层的截面显微硬度;参照标准 GB/T 8642-2002 《热喷涂抗拉结合强度测定》测量涂层的结合强 度^[21],涂层与夹具之间的对粘用胶为上海树脂研究所 生产的 E7 环氧树脂胶,加载装置为 RG2000 型万能试 验机,加载速率为 0.5 mm/min,取 3 个样品测量结果 的平均值作为结合强度值。

1.3.2 涂层抗热震试验

根据 JISH86662199 日本工业标准测量涂层的抗 热震性能^[22]。用线切割将不同成分的涂层加工成 10 mm×10 mm 的样品,然后处理成相同厚度并进行去 应力退火得到抗热震试样。以 KL-12C 型快速升温箱 式电炉为热源,先将样品置于 600 ℃炉腔中保温五分 钟后再将样品淬入 30 ℃水中冷却 30 s,每水冷一次记 为一次热震循环,通过光学显微镜观察样品表面裂纹 情况,将涂层表面出现第一条裂纹时的循环次数作为 涂层的抗热震循环次数。

1.3.3 涂层和基底耐磨粒磨损试验

根据湿砂橡胶轮法标准(JBT 7705-1995)执行涂 层和基底的耐磨粒磨损实验^[23],设备型号为 MLS-225 型湿式橡胶轮磨粒磨损试验机,实验参数如表 2 所示。 先将试样预磨 300 r,磨损质量损失不计入累计损失。 试验时正式磨 5 次,每次 300 r,将试样洗净、烘干, 用精度为 0.1 mg的电子天平记录每次磨损后的样品质 量,计算出每次磨损后的样品质量损失。

表2 FeB/Co涂层和基底磨粒磨损实验参数

 Table 2
 Abrasive test parameters of FeB/Co coating and substrate

Parameter	Value	
Load/N	24.5	
Rubber wheel speed/ $(r \cdot min^{-1})$	220	
Rubber wheel diameter/mm	250	
Abrasive(SiO ₂)	Polygonal shape	

1.3.4 涂层耐静态锌液腐蚀试验

实验热源为 SG2-7.5-10 型井式电阻炉, 锌浴容 器为石墨坩埚。将锌锭熔化后,采用测温热电偶将熔 池温度控制在 450 ℃。为防止热电偶的腐蚀,将其放 入一端封口的石英管中,然后置入锌池中以实时监测 熔池温度。将喷涂了涂层的板材用电火花线切割成 15 mm×15 mm 的小块试样,并将每个试样未喷涂涂层 的其他 5 个面涂覆一层约 2 mm 厚的石墨硅酸盐高温 中国有色金属学报

无机胶以防止腐蚀。将试样浸泡在锌液中进行不同时 间 450 ℃腐蚀实验,并对样品腐蚀情况进行分析。

1.4 表征

通过 JSM-6360LV 型扫描电镜观察喷涂粉末形貌 和实验前后涂层和基底的形貌及组织变化;结合能谱 仪(EDS)与 Rigaku-IV 型 XRD 鉴定粉末和实验前后涂 层及腐蚀产物的相组成。

2 结果与讨论

2.1 喷涂粒子的形貌和物相分析

图 1 所示为 Co 含量分别为 8%、12%和 17%(质量

分数)时的烧结破碎粉形貌。由图1可知,3种成分的 喷涂粉末均为典型的多边棱角状烧结破碎粉。直径约 40μm的粒子由2μm左右的原始粉末构成。随着粘结 相中 Co含量的提高,喷涂粒子致密度提高,粒度分 布宽度变窄。这主要是由于在最高烧结温度下,FeB 硬质相的结构基本保持不变,但是超细粒径的粘结相 Co会达到软化,从而与 FeB 粉末紧密结合。因此增 加混合粉末中的 Co含量,烧结后粉末致密度将得到 提高,表现为 FeB-8Co粉末粒度分布宽度最宽,粉末 最疏松;FeB-17Co粉末粒度分布宽度最窄,粉末最致 密;FeB-12Co粉末粒度分布宽度和致密度均居中。

图 2(a)所示为 3 种不同 Co 含量喷涂粒子的 XRD 谱。由于单质 Co 可以强烈地吸收 X 射线衍射仪中 Cu 靶发出的特征 X 射线,导致背底增高,以及由于球磨



图1 不同 Co含量粉末烧结破碎后的形貌

Fig. 1 Morphologies of sintered and crushed powder with different Co contents: (a), (d) FeB-8Co; (b), (e) FeB-12Co; (c), (f) FeB-17Co





Fig. 2 XRD patterns of spray powder and coating with different Co contents: (a) Spray powder; (b) Coating

和喷涂过程中非晶的产生导致 XRD 谱中 Co 的峰值强 度不明显^[24-26]。除 Co 外,喷涂粒子主要由 FeB 和 Fe₂B 相构成,且随着 Co 含量的提高,FeB 的峰值逐渐降 低。图 2(b)所示为不同 Co 含量涂层的 XRD 谱,由图 2(b)可知,相对于喷涂粉末,涂层中形成了(Fe,Co)B、 (Fe,Co)₂B、*a*-(Co,Fe)相。这主要是由于 Co 原子与 Fe 原子半径差值小,粉末在喷涂过程中达到熔融状态, FeB 和 Fe₂B 中的部分 Fe 原子被 Co 原子置换而分别 形成(Fe,Co)B 和(Fe,Co)₂B 相。结合 Fe-Co 二元相图可 知 Fe 与 Co 可无限固溶形成连续固溶体 *a*-(Co,Fe) 相^[27]。由于 Fe 原子半径略大于 Co 原子半径,晶面间 距将因 Fe 原子被 Co 原子置换而缩小,导致图 2(b)中 相应物相的峰位向右偏移。

AC-HVAF 制备的 FeB/Co 金属陶瓷涂层的形貌 和组织

将同等质量不同成分的 3 种粉末通过 AC-HVAF 喷涂工艺制成 3 种涂层,其截面和表面的形貌和组织 如图 3 所示。由图 3 可知,在相同喷涂工艺参数下,随着 Co 含量的提高,涂层致密度提高,涂层与基底

界面处孔洞减少,涂层与基底结合更加紧密,粉末沉 积率呈现出先增高后降低的趋势,其中 FeB-12Co 沉 积率最好,涂层厚度达到 280 μm。结合图 1 可知,这 主要是由于粘结相 Co 含量的提高使得烧结破碎后的 粉末颗粒更加致密,单个颗粒质量更大,从而在喷涂 过程中粒子撞击基底时的动量更大,更容易沉积,且 熔融粒子在沉积过程中随着低熔点粘结相含量的提 高,分散效果也更好,因此涂层变得更加致密。但是 随着单个粒子致密度的过度提高,粒子质量过大,粒 子在撞击基底板材时的动量过大并发生粒子反弹现 象^[28],从而导致沉积率变低涂层变薄。图 3 中(g)~(i) 所示分别为 FeB-8Co、FeB-12Co 及 FeB-17Co 涂层的 表面高倍 SEM 像。结合图 2 及 Fe-Co-B 三元相图^[29], 涂层主要由 α-(Co,Fe)、(Fe,Co)₂B 和(Fe,Co)B 三相构 成,其中 α-(Co,Fe)相弥散分布在涂层中。

2.3 涂层孔隙率、硬度、结合强度检测

3 种不同成分涂层的孔隙率、硬度、结合强度值 如表 3 所示。由表 3 可知,随着 Co 含量的增加,涂 层孔隙率降低,涂层硬度先增加后降低,涂层的结合



图 3 不同 Co 含量涂层的截面与表面形貌组织图

Fig. 3 Cross section and surface morphologies of coatings with different Co contents: (a), (b), (c) Cross-section morphologies of FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating, respectively; (d), (e), (f) Surface macroscopic morphologies of FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating, respectively; (g), (h), (i) Surface structure of FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating, respectively

双丁 加/云印几小牛、欧汉但相日国/	1. 隙率、硬度和结合强度
---------------------------	---------------

Table 3 Porosity, hardness and adhesion value of coating	igs
--	-----

Coating	Porosity/	Microhardness,	Adhesion/
	%	HV	MPa
FeB-8Co	4.16	328.87	38
FeB-12Co	1.56	517.70	49
FeB-17Co	1.38	505.52	53

强度增加。这主要是由于喷涂粒子中的粘结相含量越高,粒子撞击基底时的分散效果越好,使得粒子与粒子之间的孔隙更小,粒子与基底结合更紧密。当 Co含量为 8%时,涂层孔隙率高导致涂层硬度低^[30];当Co含量为 17%时,涂层虽然具有低的孔隙率,由于涂层中软韧相增多而硬质相减少,因而涂层硬度又呈现出降低趋势。

2.4 涂层的抗热震实验

图 4 所示为相同厚度的 3 种涂层经抗热震实验之 后的表面 SEM 像。图 4(a)~(c)所示分别为 FeB-8Co、 FeB-12Co、FeB-17Co 涂层抗热震试验时涂层表面 出现第一条裂纹时的宏观,其热震循环次数分别为 18 次、10 次和 12 次。图 4(d)~(f)所示分别为 3 种涂层热 震循环 30 次时的表面形貌。如图 4 所示,在相同热震 循环次数下,FeB-8Co 涂层局部出现裂纹较少, FeB-12Co 与 FeB-17Co 涂层表面都出现了大量裂纹,

相比之下,FeB-12Co涂层表面裂纹更密集。综上所述, 涂层表面出现第一条宏观裂纹时,热震循环次数随着 Co含量的提高先降低后增加;当Co含量超过12%时, 涂层抗热震性能增加并不明显;在相同热震循环次数 下,涂层表面裂纹密度先增加后降低。裂纹的产生主 要是由于涂层与基体的热膨胀系数不匹配,金属陶瓷 涂层热膨系数相对于金属基底低,涂层在受热时受到 基底的拉应力,水冷时受到基底的压应力,反复的拉 压应力作用导致涂层疲劳开裂。当 Co 含量为 8%时, 涂层内部孔隙较多较大,而增加孔隙率即增加了涂层 承受应力变形的容积,降低了涂层本身的弹性模量, 从而使得涂层的抗热震性能提高^[31],因此 FeB-8Co 表 现出最往的抗热震性能。当 Co 含量超过一定含量时, 涂层中软韧相占比提高,使得涂层热膨胀系数相应增 大,因而涂层抗热震性能提高。与 FeB-12Co 涂层相 比,FeB-17Co涂层表现出更好的抗热震性能。

2.5 涂层耐的磨粒磨损性能

图 5(a)~(d)所示分别为 FeB-8Co、FeB-12Co、 FeB-17Co、316L 不锈钢磨粒磨损后的表面形貌图。由 图 5 可知, 3 种涂层表面的磨损机制都为典型的磨粒 磨损^[32],表面都出现较明显的磨坑,而 316L 表面出 现较明显的"犁沟",这属于典型的塑性材料磨损形 式^[33-34]。FeB-12Co 相对于其他两种涂层表面磨坑少而 浅且未出现切削痕迹。





Fig. 4 Surface SEM images of coatings with different Co contents after thermal shock test: (a), (b), (c) First surface crack of FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating, respectively; (d), (e), (f) Surface cracks of FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating after 30 times thermal shock cycles, respectively



图 5 FeB/Co 涂层和 316L 不锈钢耐磨粒磨损实验后的表面形貌 Fig. 5 Surface images of FeB/Co coating and 316L stainless after abrasive wear test: (a) FeB-8Co; (b) FeB-12Co; (c) FeB-17Co; (d) 316L

图 6 所示为 3 种涂层和 316L 基底磨损量(mg)与 磨程(r)之间的关系曲线。由图 6 可知, 基底 316L 的 每轮磨损量均较大且基本保持不变,3种涂层的耐磨 粒磨损性能都优于基底 10 倍以上且在磨损初期质量 损失量较大随后趋于平稳。这主要是由于 α-(Co,Fe) 粘结相硬度相对较低,摩擦副滑动过程中产生犁削作 用,涂层虽做了预磨处理,但是涂层表面粗糙度仍较 大,所以磨损初期(前 300 r)磨损率较大,磨损稳态期 (600~1500 r)涂层表面粗糙度降低, 高硬度(Fe,Co)B 及 (Fe,Co)₂B相突出表面,从而涂层耐磨性能变好并趋于 稳定。相对于 FeB-8Co 和 FeB-17Co 涂层, FeB-12Co 涂层表现出最佳的耐磨粒磨损性能。结合图 3 和表 3 易知,这主要是由于 FeB-8Co 涂层表面孔隙率较高且 硬度较低, 磨粒易嵌入缺陷中导致磨损过程中涂层粒 子的剥落,而 FeB-17Co 涂层中粘结相含量高,粘结 相容易被磨粒切削^[35]。

2.6 涂层耐锌液腐蚀性能

图 7 所示为 3 种涂层在 450 ℃锌液中腐蚀 5 d 后 的宏观图片。由图 7 可知, 3 种涂层与锌液的润湿性 均很差,都发生了局部腐蚀,其中,FeB-8Co 涂层被



图 6 FeB/Co 涂层和 316L 不锈钢的磨损量与磨程的关系曲 线

Fig. 6 Relationship curves between abrasion loss and abrasive distance of FeB/Co coating and 316L stainless steel

腐蚀区域最多最严重, FeB-17Co 涂层的腐蚀情况次之, FeB-12Co 涂层被腐蚀区域少且轻微。

图 8 所示为将 3 种涂层分别置于 450 ℃锌液中腐 蚀 3 d、5 d 和 7 d 后的涂层截面和界面的腐蚀形貌以 及腐蚀产物显微组织。图 5(a)~(c)所示为 3 种涂层浸入



图 7 FeB/Co 涂层耐 450 ℃液锌腐蚀 5 d 后的宏观图像

Fig. 7 Macro images of FeB/Co coating with 5 d corrosion in 450 $^\circ C$ liquid zinc



图 8 FeB/Co 涂层耐 450 ℃液锌腐蚀后的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of FeB/Co coating by 450 °C zinc corrosion: (a), (b), (c) FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating by 3 d corrosion, respectively; (d), (e), (f) FeB-8Co, FeB-12Co and FeB-17Co coating by 5 d corrosion, respectively; (g): FeB-12Co coating by 7 d corrosion; (h) Corrosion interface of Fig. 8(e); (i) Corrosion products of FeB-17Co coating by 5 d corrosion

450 ℃锌液中腐蚀3d 后的截面显微形貌。从图8可以 看出,腐蚀主要表现为涂层的剥落,且随着 Co 含量 的增加涂层腐蚀程度先降低后增加,腐蚀有向涂层内 部和周边扩展的趋势。与此同时,在 FeB-12Co 和 FeB-17Co 涂层中存在宏观裂纹。结合图 2 可知,当 Co 含量为 8%时,涂层孔隙率高,此时 Zn 原子在涂 层中扩散快^[36],涂层中的孔隙等缺陷成为限制性环 节,从而涂层腐蚀相对较快。由于 α-(Co,Fe)相极容易

789

溶解在液锌中,涂层中过多游离 α-(Co.Fe)固溶体相的 存在严重影响涂层的耐蚀性能[37-38],此时过多 α-(Co.Fe)相的存在成为限制性环节。相比于 FeB-17Co, FeB-12Co 涂层具有更好的耐锌液腐蚀性 能。由于涂层与基底的热膨胀系数不匹配,随着腐蚀 时间的延长,FeB-12Co与FeB-17Co涂层中出现宏观 裂纹,而 FeB-8Co 涂层由于孔隙率高,涂层承受变形 的容积增大,从而具有较好的抗热震性能,因此涂层 内部并未发现宏观裂纹。FeB-8Co、FeB-12Co 和 FeB-17Co 涂层于 450 ℃液锌中腐蚀 5 d 后的截面形貌 分别如图 8(d)~(f)所示,相比于 450 ℃腐蚀 3 d 的截面 形貌,可以明显看出,涂层腐蚀速率随着腐蚀时间的 延长而加快。图 8(g)所示为 FeB-12Co 涂层腐蚀 7 d 后 的截面形貌。涂层内部出现断裂式宏观裂纹,大量腐 蚀产物填充在裂纹内部,涂层有大面积剥离的趋势。 这主要是由于随着时间的延长,涂层中的缺陷逐渐增 多并增大,锌液进入涂层内部腐蚀涂层,生成的腐蚀 产物填充在裂纹内部并挤压涂层,腐蚀沿着裂纹进行, 最终导致涂层失效。FeB-12Co涂层在 450 ℃锌液中的 腐蚀速率约为15 μm/d,相比316L不锈钢提高了约6.5 倍^[39],约为成熟工艺喷涂 WC/Co 涂层耐蚀性的 0.3 倍^[40]。图 8(h)和(i)所示分别为 FeB-12Co 与 FeB-17Co 涂层 450 ℃腐蚀 5 d 时对应的腐蚀界面和腐蚀产物组 织图。由图8可见,腐蚀界面处存在宏观裂纹,大量 涂层漂移到锌液中。结合 Fe-Co-Zn 三元相图^[41],腐蚀 产物主要为(Fe,Co)Zn₁₃。

3 结论

1) 采用烧结破碎法制备了 3 种成分的 FeB/Co 粉末。结果表明,在相同烧结工艺下粉末致密度随着 Co 含量的增加而增加。通过 AC-HVAF 工艺在不锈钢 316L 基底上喷涂 FeB/Co 粉末,在相同喷涂工艺参数 下,粉末沉积率随着 Co 含量的增加先增加后减少, 其中 FeB-8Co 涂层最薄,FeB-12Co 涂层最厚, FeB-17Co 涂层厚度居中。

2) 随着 Co 含量的提高,涂层与基底的结合强度 提高,涂层孔隙率和硬度先提高后降低。

3) 抗热震性能测试结果表明,当 Co 含量为 8% 时,涂层孔隙率高,涂层能承受的变形容积大,涂层 抗热震性能最好;相比 FeB-12Co, FeB-17Co 表现出 更好的抗热震性能。

4) FeB/Co 涂层表现出优异的耐磨粒磨损性能,和 316L 基底材料相比其耐磨性提高 10 倍以上。

5) FeB/Co 涂层与液锌润湿性差,具有良好的耐液 锌腐蚀性能。其耐蚀性受表面缺陷、抗热震性能和粘 结相占比等的综合影响,相比 FeB-8Co 和 FeB-17Co 涂层, FeB-12Co 涂层具有最佳的耐蚀性能。涂层中的 缺陷易成为裂纹源,在热喷涂留下的残余应力和液锌 的热应力作用下,腐蚀沿裂纹进行并形成(Fe,Co)Zn₁₃, 涂层剥落并漂移到锌液中,最终导致涂层失效。

REFERENCES

- 马 静, 王 俊, 吕和平, 孙宝德, 林金平. 熔融锌液腐蚀的 研究现状[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 96-99.
 MA Jing, WANG Jun, LÜ He-ping, SUN Bao-de, LIN Jin-ping. The study development of corrosion in molten zinc bath[J]. Materials Review, 2007, 21(6): 96-99.
- [2] CZECH N, KOLARIK V, QUADAKKERS J. Oxide layer phase structure of NiCrAlY coatings[J]. Surface Engineering, 1997, 13(5): 384–388.
- [3] MARDER A R. The metallurgy of zinc-coated steel[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(3): 191–271.
- [4] WANG W J, LIN J P, WANG Y L, LIN Z, CHEN G L. Corrosion of 316 stainless steel/WC-Co coating in liquid zinc[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(4): 56–60.
- [5] TOMITA T, TATATANI Y, KOBAYASHI Y, HARADA Y, NAKAHIRA H. Durability of WC/Co sprayed coatings in molten pure zinc[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 1993, 33(9): 608–615.
- [6] SEONG B G, KWON S H, KIM K Y, LEE K A. Reaction of Co phase in the WC-Co coatings with molten zinc[M]. Warrendale: Minerals Metals and Materials Society, 2007: 17–23.
- [7] MIZUNO H, KITAMURA J. MoB/CoCr cermet coatings by HVOF spraying against erosion by molten Al-Zn alloy[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(3): 404–413.
- [8] ZHANG J, DENG C, SONG J, DENG C, LIU M, ZHOU K. MoB-CoCr as alternatives to WC-12Co for stainless steel protective coating and its corrosion behavior in molten zinc[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 811–818.
- [9] REN X J, MEI X Z, SHE J, MA J H. Materials resistance to liquid zinc corrosion on surface of sink roll[J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2007, 14(5): 130–136.
- [10] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings comparison between nano composite and conventional staring powders[J]. Acta Mater, 2000, 48: 1593–1604.
- [11] VERDON C, KARIMI A, MARTIN J L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part: Microstructures[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 246: 11–24.
- [12] BARTULI C, VALENTE T, CIPRI F, BEMPORAD E, TULUI

M. A parametric study of an HVOF process for the deposition of nanostructured WC-Co coatings[C]// Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology. Materials Park, USA: ASM International, 2003: 283–289.

- [13] VOITSENYA V S, BARDAMID A F, BELYAEVA A I, BONDARENKO V N, COSTLEY A E, GALUZA A A, GORSHKOV A V, KISHIMOTO N. Diagnostic first mirrors for burning plasma experiments[J]. Review of Science and Instrument, 2001, 72 (1): 475–482.
- [14] ZHANG Wen-chao, LIU Li-bin, ZHANG Meng-ting, HUANG Guo-xing, LIANG Jia-si, LI Xian. Comparison between WC-10Co-4Cr and Cr₃C₂-25NiCr coating sprayed on H13 steel by HVOF[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3700–3707.
- [15] 周克崧. 热喷涂技术替代电镀硬铬的研究进展[J]. 中国有色 金属学报, 2004, 14(1): 182-191.
 ZHOU Ke-song. Progress of thermal spray coating of hard Cr instead of plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 182-191.
- [16] LIU S L, ZHENG X P. Microstructure and properties of AC-HVAF sprayed Ni60/WC composite coating [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 480(2): 254–258.
- [17] VERSTAK A, BARANOVSKI V. AC-HVAF sprayed tungsten carbide: Properties and applications[C]// Thermal Spray 2006.
 Building on 100 Years of Success. Seattle: ASM International, 2006.
- [18] 谷志刚,白虹. 渗硼低碳钢在热浸镀锌液中的耐蚀性[J]. 金属热处理, 1998(4): 12-13.
 GU Zhi-gang, BAI Hong. Corrosion resistance of boronized low carbon steel in zinc liquid for heat soak coating[J]. Heat Treatment of Metal, 1998(4): 12-13.
- [19] MA Zhuang, WANG Wei, ZOU Ji-feng, DONG Shi-zhi, ZHANG Lian-yong, LI Zhi-chao. Preparation and properties of flame-sprayed Mo-FeB-Fe cermet coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1314–1321.
- [20] BATTEZZATI L, ANTONIONE C, BARICCO M. Undercooling of NiB and FeB alloys and their metastable phase diagrams[J]. Journal of Alloys & Compounds, 1997, 247(96): 164–171.
- [21] 侯祖琪, 刘彬彬, 田淑岩. GB/T 8642-2002 热喷涂抗拉结合 强度的测定[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
 HOU Zu-qi, LIU Bin-bin, TIAN Shu-yan. GB/T 8642-2002 Thermal spraying—Determination of tensile adhesive strength[M]. Beijing: Standards Press of China, 2002.
- [22] JISH86662199. Japanese Industrial Standards[S].
- [23] ASTM G 105–02. Standard test method for conducting wet sand/rubber wheel abrasion tests[S].
- [24] DING Z X, CHEN W, WANG Q. Resistance of cavitation erosion of multimodal WC-12Co coatings sprayed by HVOF[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2231–2236.

- [25] WANG Qun, ZHANG Shi-ying, CHENG Ying-liang, XIANG Jing, ZHAO Xin-qi, YANG Gui-bin. Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVAF spraying processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 218(1): 127–136.
- [26] WANG Q, CHEN Z, LI L, YANG G. The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel HVOF sprayed bimodal WC-12Co coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(8/9): 2233–2241.
- [27] NISHIZAWA T, ISHIDA K. The Co-Fe (cobalt-iron) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1984, 5(3): 250–259.
- [28] 王灿明,孙宏飞. 粉末粒度对等离子喷涂 Al₂O₃-13%TiO₂陶瓷 涂层组织结构及性能的影响[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 56-58. WANG Can-ming, SUN Hong-hui. Influence of grain size on microstructure and performance of plasma sprayed Al₂O₃-13%TiO₂ ceramic coating[J]. Journal of Materials Protection, 2011, 44(2): 56-58.
- [29] FABRICHNAYA O. Boron-cobalt-iron[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008: 379–402.
- [30] JAFARI M, ENAYATI M H, SALEHI M, NAHVI S M, PARK C G. Improvement in tribological properties of HVOF sprayed WC-Co coatings using electroless Ni-P coated feedstock powders[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235(12): 310–317.
- [31] 沈肖镇, 王晓东, 刘会刚. 有关因素对热障涂层抗热震性能的影响[J]. 中国表面工程, 1990(2): 7-12.
 SHENG Xiao-zhen, WANG Xiao-dong, LIU Hui-gang. Influence of some factors on the thermal shock resistance of thermal barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 1990(2): 7-12.
- [32] 王 群,屈帮荣,唐曌肸,熊浩奇.超音速火焰喷涂碳化钨-钴涂层磨粒磨损行为[J].中国有色金属学报,2015,25(7): 1920-1928.

WANG Qun, QU Bang-rong, TANG Zhao-xi, XIONG Hao-qi. Abrasive wear behavior of WC-Co coating deposited by high velocity oxygen flame process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1920–1928.

- [33] 栗卓新,方建筠,史耀武,汤春天.高速电弧喷涂
 Fe-TiB₂/Al₂O₃复合涂层的组织及性能[J].中国有色金属学报,2005,15(11):1800-1805.
 LI Zhuo-xin, FANG Jian-jun, SHI Yao-wu, TANG Chun-tian.
 Microstructures and properties of Fe-TiB₂/Al₂O₃ composite
 - ceramic coatings prepared by high velocity arc spraying[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(11): 1800–1805.
- [34] JONES M, HORLOCK A J, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, WOOD J V. A comparison of the abrasive wear behavior of HVOF sprayed titanium carbide-and titanium boride-based cermet coatings[J]. Wear, 2001, 251: 009–1016.
- [35] HE J, LAVERNIA E J. Precipitation phenomenon in

nanostructured Cr₃C₂-NiCr coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301(1): 69-79.

- [36] SEONG B G, HWANG S Y, KIM K Y. Factors on the corrosion resistance of thermally sprayed WC-Co coatings in molten zinc[C]// Proceedings of the 1st International Surface Engineering Congress. Materials Park: ASM International, 2003: 555–562.
- [37] TOMITA T, TATATANI Y, KOBAYASHI Y, HARADA Y, NAKAHIRA H. Durability of WC/Co sprayed coatings in molten pure zinc[J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan, 1993, 33(9): 608–615.
- [38] SEONG B G, HWANG S Y, KIM M C. Reaction of WC-Co coating with molten zinc in a zinc pot of a continuous galvanizing line[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138(1): 101–110.

- [39] 李 鹏. 喷涂陶瓷涂层 316L 不锈钢的耐熔锌腐蚀性能[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学, 2013.
 LI Peng. Corrosion resistance of sprayed ceramic coating 316L stainless steel[D]. Huhhot: Inner Mongolia University of Technology, 2013.
- [40] 王文俊,林均品,王艳丽,林志,陈国良. 316 不锈钢 /WC-Co 涂层在锌液中的腐蚀[J]. 航空材料学报, 2006, 26(4): 56-60.
 WANG Wen-jun, LIN Jun-pin, WANG Yan-li, LIN Zhi, CHEN Guo-liang. Corrosion of 316 stainless steel/WC-Co coating in liquid zinc[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(4): 56-60.
- [41] RAGHAVAN V. Co-Fe-Zn (cobalt-iron-zinc)[J]. Journal of Phase Equilibria, 2003, 24(6): 551–553.

Corrosion resistance of liquid zinc of FeB/Co cermet coating deposited by AC-HVAF

YE Ping^{1, 2}, YIN Fu-cheng^{1, 2}, LIU Ye^{1, 2, 3}, OUYANG Xue-mei^{1, 2}, XIE Xiao-long^{1, 2}

School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
 Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province,

Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: FeB/Co cernet powder was prepared by the sintered and crushed process. The effects of Co on the porosity, hardness, adhesion, thermal shock resistance and the abrasive wear persistance of the FeB/Co coating deposited by AC-HVAF were investigated. Both the corrosion condition and failure mechanism of FeB/Co coating in the molten zinc were studied detailedly. The results show that the powder density increases with increasing Co content. With Co content ranging from 8% to 17% (mass fraction), the porosity of the coating reduces while the adhesive strength is improved, both the hardness and the shock resistance firstly increase and then decrease. In addition, compared with the base material of 316L stainless steel, the FeB/Co coating shows excellent corrosion resistance in liquid zinc and abrasive wear property. Because the wetting property of FeB/Co coating in liquid zinc is poor, FeB/Co coating shows high durability in it. Also, the coating with 12% Co has the best corrosion resistance compared with those coatings with 8% Co and 17% Co, the macroscopic crack emerges with the passage of time, which results in the formation of brittleness (Fe,Co)Zn₁₃ phase, and liquid zinc will lead to peeling the coating and then drifting into the liquid zinc, as a result, the coating is failed. **Key words:** AC-HVAF; FeB/Co; coating; corrosion of liquid zinc

(编辑 龙怀中)

Foundation item: Project(51471141) supported by the National Natural Science Foundation of China **Received date:** 2017-01-06; **Accepted date:** 2017-07-30

Corresponding author: YIN Fu-cheng; Tel: +86-731-58292213; E-mail: fuchengyin@xtu.edu.cn