

三种超音速热喷涂工艺制备 WC-12Co 涂层的组织结构分析*

韩志海^{1,2}, 徐滨士¹, 王海军¹, 蔡 江¹, 周世魁¹

(1. 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 用新研制的超音速等离子喷涂(S-APS)和 2 种进口超音速火焰喷涂(HVOF)设备制备了 WC-12Co 涂层, 分析了 3 种喷涂工艺对涂层的表面和断面显微形貌、组织结构、孔隙率和氧化、脱碳, 以及涂层的显微硬度、结合强度的影响。结果表明, 在所试验的条件下, 超音速等离子喷涂 WC-12Co 涂层显示出最致密的组织结构和最高的显微硬度。

关键词: 超音速等离子喷涂(S-APS); 超音速火焰喷涂(HVOF); WC-12Co 涂层; 显微形貌; 组织结构

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)03-0023-05

Analysis of Microstructure of WC-12Co Coatings Prepared by the Three Kinds of Supersonic Thermal Spraying Processes

HAN Zhi-hai^{1,2}, XU Bin-shi¹, WANG Hai-jun¹, CAI Jiang¹, Zhou Shi-kui¹

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072 China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 China)

Abstract: The WC-12Co coatings were sprayed by developed recently supersonic plasma spraying (S-APS) system and two kind of imported HVOF equipment. The influences of three kinds of supersonic thermal spraying processes on the microstructure of coatings, their porosities, microhardness and bonding strength, as well as the decarburization and oxidation of tungsten carbide were analysed. The results showed that S-APS sprayed WC-12Co coating exhibited excellent microstructure and microhardness.

Key words: supersonic plasma spraying(S-APS); HVOF; WC-12Co coatings; microstructure

0 引 言

在制备碳化钨类硬质涂层时, 由于普通等离子喷涂(APS)的射流速度相对较低(一般在 250~300 m/s), 碳化钨颗粒在高温等离子体射流中停留时间较长, 容易导致喷涂粒子过热而发生氧化、脱碳和烧损等现象, 从而影响涂层的硬度、结合强度、致密性和耐磨性^[1]。上世纪 80 年代中期出现的高速氧燃料(HVOF)火焰喷涂技术, 由于利用了Laval喷管的原理, 把燃气焰流的速度提高到数倍的音速(6~8 马赫), 实现了超音速火焰喷涂。由于射流速度大幅度提高, 喷涂粒子的飞行速度也相应提高。一方面加强了粒子撞击基体时的能量转换和流散、润湿效果, 提高了涂层的结合强度和致密性; 另一方面

末与射流作用时间缩短, 加之燃气的温度(一般 2 500~3 000 °C)远低于等离子体射流温度(约 10 000 °C), 使得喷涂过程中碳化钨的氧化和失碳问题大为减轻^[2], 有效提高了涂层的硬度和耐磨性, 使得超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层的产业化应用得到了迅速发展^[3]。

国内最近开发的超音速等离子喷涂(S-APS)技术^[4], 由于等离子体射流的速度也提高到 5~7 马赫以上, 获得了类似超音速火焰喷涂的高性能 WC-Co 涂层, 且喷涂效率更高, 成本较低^[5]。文中对国内新研制的超音速等离子喷涂系统(HEPJet)与目前在国内外应用较广泛的 2 种超音速火焰喷涂设备(JP-5000 和 DJ-2700 型)制备的 WC-12Co 涂层进行了组织结构和涂层性能方面的分析, 探讨超音速等离子喷涂制备碳化钨类硬质涂层的特点和推广应

收稿日期: 2005-04-04; 修回日期: 2005-04-08

基金项目: *国家自然科学基金资助项目(50005024)

作者简介: 韩志海(1955-), 男(汉), 上海人, 副教授, 博士。

用的潜力。

1 试验方法

1.1 试验材料与预处理

试验用粒度范围为 50~70 μm 、呈明显的多角状的 WC-12Co 烧结破碎粉末。基体材料为 45[#] 钢, 金相和性能检测试样尺寸为 25 mm×16 mm×6 mm, 胶结拉伸法测结合强度试样尺寸为 ϕ 25.4 mm×60 mm。喷涂前先用丙酮清洗试样表面, 然后用 20 目的棕刚玉磨料对试样表面粗化处理。

1.2 试验方法

采用装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室最新研制的 HEPJet 超音速等离子喷涂设备和两种进口超音速火焰喷涂设备(JP-5000 和 DJ-2700)制备 WC-12Co 涂层试样。其中 JP-5000 使用的是航空煤油液体燃料, DJ-2700 用的是丙烷气体燃料。HEPJet 的喷涂工艺参数见表 1, JP-5000 和 DJ-2700 的喷涂参数按各自厂方提供的标准执行。

表 1 超音速等离子喷涂 WC/12Co 涂层的工艺参数

Table 1 Supersonic plasma spraying conditions of WC-12Co coating

喷涂距离/mm	电压/V	电流/A	氢气压/MPa	氢气流/量/ $\text{M}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
100	140	400	1.0	0.22
氩气压/力/MPa	氩气流/量/ $\text{M}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	氮气压/力/MPa	氮气流/量/ $\text{M}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	送粉量/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
1.1	4.4	0.7	0.6	50

涂层试样经研磨和抛光后, 在 IIMT-3 型显微硬度计上测量表面和断面的显微硬度值。载荷 100 g, 加载时间 15 s, 各试样显微硬度值均按相同的区域分布规律取 10 次测试的平均值。涂层的结合强度测定按照 GB9796-88 标准进行。每种涂层的结合强度值均为 3 个测试数据的平均值。

用 Quanta 200 型扫描电镜(SEM)分析粉末形貌、成分、原始涂层表面形貌和断面组织, 用专用图像处理软件对涂层断面的 SEM 图像作灰度分析, 表征涂层的孔隙率; 用 GENESIS 型能谱仪(EDS)分析粉末和涂层表面和截面的成分。用 D8 Advance 型多晶 X-射线衍射仪(XRD)对粉末和涂层作相分析, X 射线源为 Cu-K α ($\lambda=1.5405$), 电压为 40 kV,

电流为 20 mA, 扫描步长 0.02°。

2 试验结果及分析讨论

2.1 粉末 SEM 形貌、成分与相分析

图 1 为粉末的 SEM 形貌和 X 射线衍射烧结破碎后粉末呈明显的多角状, 粒度分布约 50~70 μm , 由 1.0~3.0 μm 的细小 WC 颗粒被 Co 紧密地粘结在一起, 粉末结构较致密。XRD 分析表明, WC-12Co 粉末的衍射峰很纯, 只含有 WC 和 Co 两种相, 未发现 W₂C、W 及其它含 Co 的亚稳态的碳化物相。粉末的 EDS 成分分析见表 2。

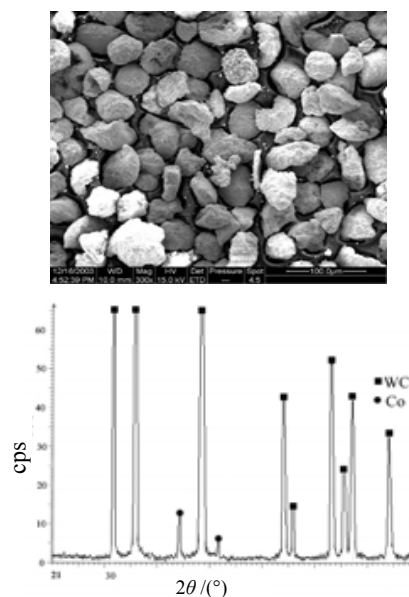


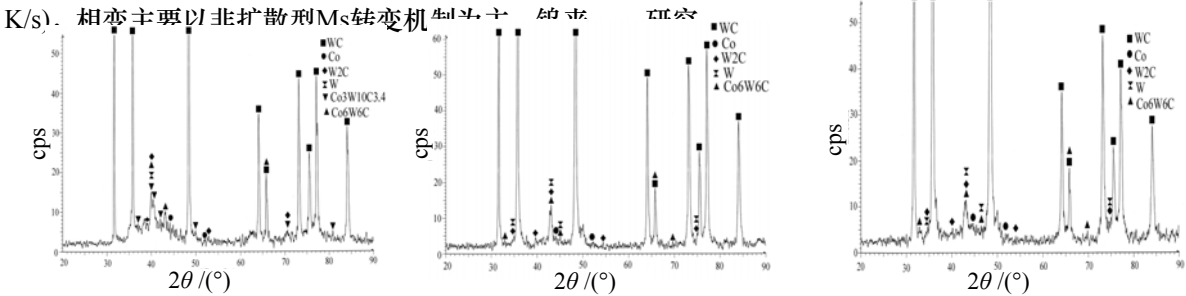
图 1 粉末的 SEM 形貌和 X 射线衍射谱

Fig.1 SEM morphology and XRD pattern of powder

2.2 涂层的 X 射线衍射相分析

图 2 为 3 种涂层的 XRD 衍射图谱, 从中可以看到 3 种工艺制备的 WC-12Co 涂层的衍射谱相对原始粉末衍射谱, 除了主相 WC 和纯 Co 相外, 都程度不同地出现了少量的 W₂C 相及 Co₆W₆C (η_2) 相, 说明 WC 粉末在超音速等离子或超音速火焰的加热和随后的冷却过程中, 发生了化学反应和相变。但由于射流速度的提高, WC 粒子在焰流中停留的时间大大缩短, 相对于文献[5]所述的普通等离子喷涂, 3 种超音速热喷涂工艺过程中, 碳化物的分解和脱碳现象明显减轻。对比 2 种超音速火焰喷涂和超音速等离子喷涂层的衍射图谱可看出, 图 2(a)在 37°~48°处还出现了少量非平衡 Co₃W₁₀C_{3.4}(χ)相和一些具

有微晶或非晶特征的杂峰。这是由于等离子体温度高, WC-Co 合金中 C 的扩散加快, 等离子射流对 WC-Co 粒子的加热更充分, 冷却速度更快(约 10^6 K/s)。相变主要以非扩散型马氏体转变为主, 不及从 γ 相中析出, 形成富含 W 溶质的 γ 过饱和相, 同时在 γ 相附近则生成缺 C 的细小的 χ 微晶或非晶相^[6]。有关这些因素对涂层综合性能的影响尚待深入



(a) XRD pattern of coating by HEPJet (b) XRD pattern of coating by DJ-2700 (c) XRD pattern of coating by JP-5000

图 2 3 种涂层的 XRD 衍射图谱
Fig.2 XRD patterns of coatings

2.3 涂层的 EDS 成分分析

分析表 2 测得的粉末和各涂层 EDS 成分可看出, HEPJet 喷涂层和其它 2 种 HVOF 涂层的碳含量与原始粉末相比都有一定程度的减少, 说明有失碳发生, 但叁者的失碳量相当, 且与文献[5]中所述的普通等离子喷涂层的失碳量相比有了明显减少, 说明超音速等离子喷涂 WC-12Co 涂层氧化、脱碳现象有了明显改善。值得注意的是, 表 2 中 HEPJet 涂层氧含量(3.75 %)明显低于 DJ-2700(5.75 %)和 JP-5000(6.13 %), 这主要是由于超音速等离子喷涂使用的主气是惰性气体(Ar), 且速度的提高使得射流的刚性也随之提高, 以层流为主, 周围的空气不易卷入, 从而对 WC 粒子起到了较好的氧化保护作用; 而 HVOF 喷涂和使用高压氧助燃, 射流本身的氧化性较强, WC 粒子在氧燃气火焰中飞行时表面将发生氧化反应, 导致涂层的氧含量较高。

表 2 喷涂粉末与 3 种涂层的 EDS 成分				
Table 2 EDS composition of powder and coatings				
	w(C)/%	w(Co)/%	w(W)/%	w(O)/%
Co-12WC 粉末	11.97	11.76	76.27	
HEPJet 喷涂层	7.80	11.55	77.90	3.75
DJ-2700 喷涂层	7.18	11.45	75.62	5.75
JP-5000 喷涂层	6.90	10.79	76.18	6.13

2.4 3 种涂层的 SEM 组织形貌与孔隙率分析

图 3 显示了 3 种涂层的断面和表面 SEM 形貌。其中图 3(a)(b)(c)为涂层断面的低倍 ($\times 400$) 形貌, 图 3(d)(e)(f)为涂层在 5000 倍观察到的显微结构。可看出 3 种超音速喷涂工艺获得的 WC-12Co 涂层均无明显的分层、裂纹和较大的空洞等缺陷, 但图 3(b) 的 DJ-2700 涂层相对显得较疏松, 疏松区内可观察到一些未与 Co 粘结相充分粘合的细小分散的 WC 颗粒(图 3(e)); JP-5000 的涂层(图 3(c))与基体界面结合处有些缺陷, 金相断面显的较脆而不平整。相对而言, HEPJet 制备的涂层则显得更为致密, 韧性较好, 且涂层与基体结合良好, 界面没有明显缺陷。由图 3(d)(e)(f) 3 种涂层的高倍显微组织可看出, 粒子尺寸在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 范围内的 WC 颗粒均匀, 弥散地分布在 Co 基体上, 结构致密, 粒子间的界面清晰, 结合良好。但是从涂层的表面 SEM 形貌(图 3(g)(h)(k)可看出, S-APS 和 HVOF 喷涂还是有明显区别的。虽然 3 种涂层表面都显示出 WC 硬质颗粒弥散分布在 Co 粘结相上, 没有明显的孔洞和裂纹等缺陷。但两种 HVOF 涂层表面(图 3(h)(k)可明显观察到很多大小不等的球形或不规则形状的颗粒, EDS 点分析测得这些粒子均为未完全熔融的 WC 粒子。其中 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 分散的小颗粒可认为是烧结团聚的粉末在高温射流中因 Co 熔化分离后, 流散分布粘结在熔融的 Co 基体上。而较大的呈球形的颗粒基本保留着未熔粉末的团聚形态。由于 HVOF 的火焰温度较低, 粒子在射流中飞行速度又很快, 粉末被加热时间仅数千分之一秒, 因此多数

WC 颗粒(熔点为 2867 °C)很难熔化。金属 Co 虽熔点较低(1260 °C),但由于加热过程短,热量还传不到颗粒内部,仅是近表面层一些较小的凸起的 Co 颗粒受热集中熔化,形成了比原始粉末表面光滑得多的喷涂后的球形 WC-Co 颗粒。相对而言图 3(h)的 DJ-2700 喷涂层表面未熔颗粒数量较多,尺寸较

大,相对应其涂层断面结构较疏松,孔隙率较高(对图 3(b)用灰度法处理得到的孔隙率平均值为 4.42%)。同理 JP-5000 喷涂层表面未熔颗粒数量较少(图 3(k)),熔化较好,孔隙率较低(图 3(c)灰度法: 0.95%);而 HEPJet 喷涂层表面几乎见不到未熔颗粒(图 3(g)),气孔率最低(图 3(a)灰度法: 0.82%)

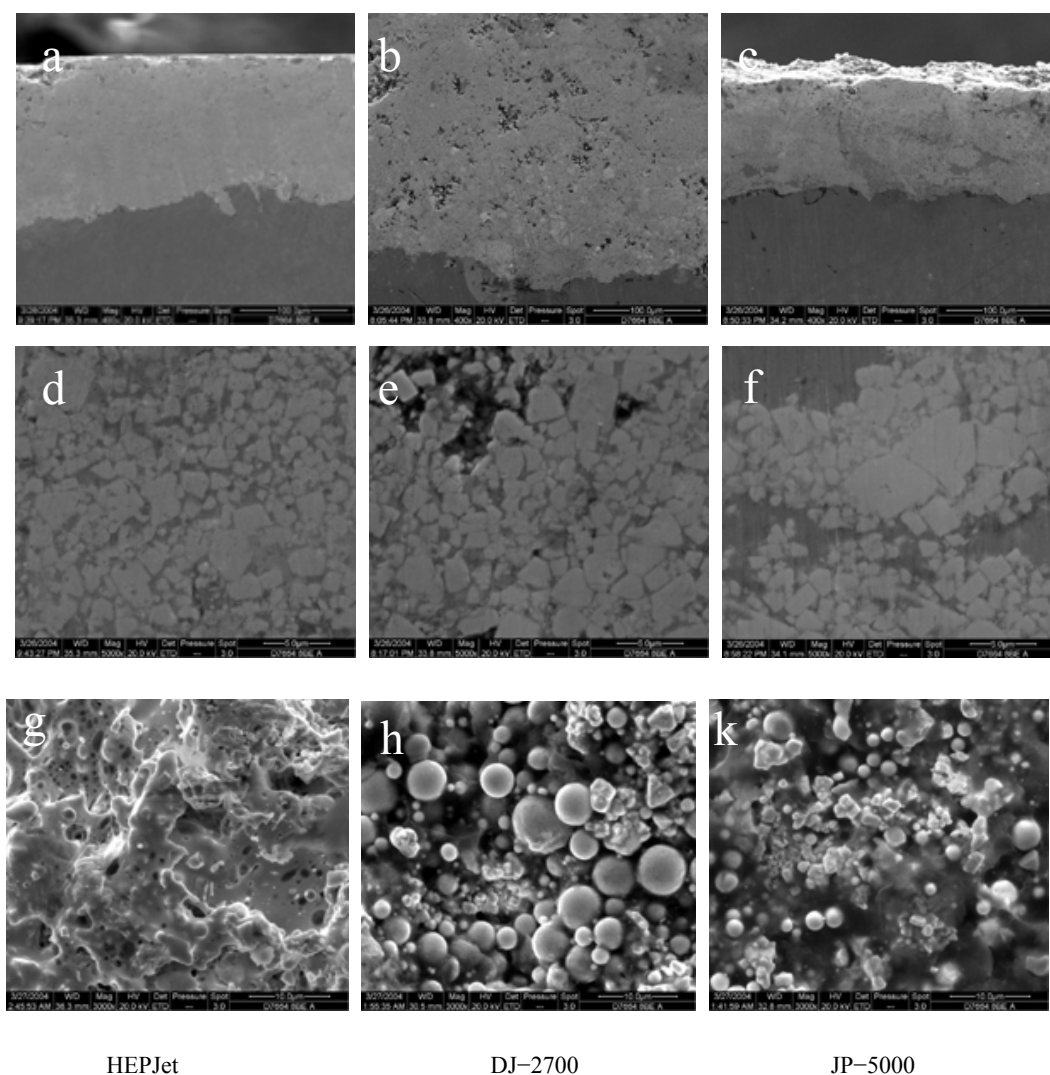


图 3 3 种涂层断面与表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of the cross-section and surface of coatings

2.5 3 种涂层的显微硬度和结合强度

图 4 显示了上述 3 种涂层的结合强度和显微硬度,结果与前面几小节有关涂层的微观组织、致密性和涂层氧化、脱碳程度,以及涂层与基体界面结合状态等反映出的规律是基本一致的。HEPJet 喷涂层表面和断面结构都显示了良好的状态,涂层熔化、铺展充分,WC 颗粒几乎完全镶嵌、包裹在熔融相中,涂层致密,界面结合良好,因此结合强度

和显微硬度都较高。反之 DJ-2700 的涂层熔融不充

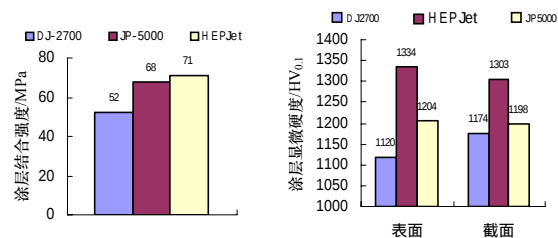


图4 3种涂层的结合强度和显微硬度

Fig.4 Bonding strength and micro-hardness of coatings
分,结构疏松,结合强度和显微硬度最低。

3 结 论

(1) 超音速等离子喷涂由于速度的提高,喷涂 WC-12Co 涂层的致密性和结合强度有了显著的提高,涂层的失碳现象大为减轻,与 HVOF 接近,涂层的氧化程度低于 HVOF。

(2) 3种涂层微观组织结构分析表明,超音速等离子喷涂涂层熔化、铺展充分,WC 颗粒几乎完全镶嵌、包裹在熔融相中,涂层致密。而 HVOF 涂层中存在较多的未熔粒子,是造成涂层疏松和孔隙率较高的主要原因。

(3) 超音速等离子喷涂层显微硬度和结合强度均优于两种超音速火焰喷涂层。

参考文献:

- [1] Zimmermann S, Keller H, Schwier G. New carbide based materials for spraying [C]. Thermal spray 2003: Advancing the science & applying the technology. Ohio, USA: Asm international, Materials Park, 2003. 227-233.
- [2] Marcelino P N, Renato C S, Ivancy M M, et al. Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2001,138: 113-124.
- [3] Li C.J, Ohmori A, Harada Y. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings [J]. Journal of materials science, 1996,31:785-794.
- [4] 张平,王海军,朱胜,等. 高效能超音速等离子喷涂系统研制 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(3):12-16.
- [5] 王海军,韩志海,周世魁,等. HEPJet 超音速等离子喷涂系统制备 WC-Co 涂层的性能特点 [C]. 第七届国际热喷涂研讨会(ITSS'2004)论文集(珠海). 2004.11, 22-27.
- [6] 马淳安,褚友群,黄辉,等. WC-Co 硬质合金的相组成及其相变 [J]. 浙江工业大学学报, 2003,3(1): 1-6.

E-mail: zhhan5511@vip.sina.com

(上接第 22 页)

(2) 选择较高注入剂量对表面硬度提高更为有利;在保证塑料不熔化和变形的条件下,相同剂量时选择较高注入剂量率对表面硬度提高更为有利。

参考文献:

- [1] San Jinfu, Zhu Baoliang, Liu Jiajun, et al. Mechanical Properties of Ion-implanted Poly-carbonate [J]. Surface & Coatings Technology, 2001,138(2-3):242-249.
- [2] San Jinfu, Liu Jiajun, Zhu Baoliang, et al. Tribological Properties of Ion-implanted Polyphenylene Oxide [J]. Wear, 2001,251: 1504-1510.
- [3] San Jinfu, Liu Jiajun, Zhu Baoliang, et al. Metal-ion implantation effects on nano-hardness and tribological properties of nylon6. Surface & Coatings Technology, 2002,161 (1): 1-10.
- [4] 伞金福,朱宝亮,刘家浚,等. 离子注入对尼龙66机械性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2000, 13(4): 21-24.
- [5] 伞金福,朱宝亮,刘家浚,等. 金属离子注入环氧树脂的摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 2001, 21(2): 102-105.
- [6] 伞金福,朱宝亮,刘家浚,等. 离子注入技术对 ABS 树脂的硬度和耐磨性的影响 [J]. 清华大学学报, 2001, 41(4/5): 55-58.

作者地址:黑龙江省大庆高新技术产业开发区 163316
Tel: (0459) 6291211; 13199061520

E-mail: sanjinfu@sohu.com

~~~~~

### •学术动态•

#### 焊接学会堆焊与表面工程专业委员会决定加强 堆焊方面学术与技术交流

焊接学会堆焊与表面工程专业委员会于5月27日在上海召开了第7届第2次扩大会议,与会委员对专业委员会主任委员徐滨士院士荣获中国焊接学会“终身成就奖”表示热烈祝贺,对专业委员会推荐的徐维普获得焊接学会“最佳新人奖”、沈凤刚、王海军获得焊接学会“优秀论文奖”表示祝贺。会议总结了专业委员会的工作,并对今后的学术、技术交流活动进行了研究。会议提出,今后专业委员会要发挥堆焊方面的独特优势,同时兼顾和其它表面工程技术,促进多种表面工程技术间的交叉与复合。要从专委会成员的构成、学术交流主题和研究

作者地址:北京丰台区杜家坎21号 100072

Tel: (010) 66717880, 13161969681(北京)

---

成果推广应用等方面落实这一专业定位。 (刘世参)