

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.04.014

# 电弧电压对低能等离子喷涂WC-Co涂层组织及性能的影响\*

安连彤<sup>1</sup>, 孙成琪<sup>1,2</sup>, 高 阳<sup>2</sup>

(1. 广东海洋大学 航海学院, 广东 湛江 524025; 2. 大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

**摘 要:** 使用烧结破碎的WC-12%Co粉末, 采用轴向送粉等离子喷涂系统制备WC-Co涂层。保持电弧电流不变, 增加工作气体中的氢气含量来提高电弧电压, 以研究电弧电压对于涂层微观结构的影响。使用X射线衍射仪(XRD)分析WC-Co涂层的脱碳相变, 使用扫描电子显微镜(SEM)观察粉末的熔化程度、扁平化状态和涂层的微观结构, 使用MH-6维氏硬度计和MM200磨损试验机分别测量了涂层的显微硬度和耐磨性。结果表明, 提高电弧电压有利于粉末的熔化。根据熔化程度的不同, 粉末会呈现四种典型的扁平化状态。提高电弧电压促使碳化钨脱碳生成的 $W_2C$ 和 $Co_3W_9C_4$ , 涂层中硬质相体积增加, 钴基体积减小。适当提高电弧电压有利于增加涂层的硬度和耐磨性, 但过高的电弧电压会恶化涂层质量, 反而降低涂层的硬度和耐磨性。

**关键词:** 等离子喷涂; 轴向送粉; WC-Co涂层; 扁平化; 脱碳; 微观结构

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)04-0111-07

## Effects of Arc Voltage on Microstructure and Properties of WC-Co Coatings Prepared by Low Power Plasma Spraying

AN Lian-tong<sup>1</sup>, SUN Cheng-qi<sup>1,2</sup>, GAO Yang<sup>2</sup>

(1. Navigation College, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, Guangdong; 2. Transportation Equipment & Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning)

**Abstract:** To study the influence of arc voltage on the microstructure of the WC-Co coatings, WC-12%Co powders were used to deposit WC-Co coatings with the plasma spraying system of axial powder feeding under different arc voltages at constant arc current. The arc voltage was adjusted by changing the hydrogen content in the working gas. The decarburization of WC-Co coatings was analyzed by XRD. The melting status of powder particles, the flattening status, and the microstructure of the coatings were observed by SEM. The Vickers hardnesses and abrasion performance of coatings were also measured. The experimental results show that the powder particles can be better melted under the higher arc voltage. The flattening of the powder particles on the substrate surface presents four typical shapes in accordance with the melted status of the powder particles. Increasing arc voltage promotes the decarburization of tungsten carbide and produces  $W_2C$  and  $Co_3W_9C_4$ , and increasing hard phases contributes to the reduction of Co content in the coating. Proper enhancement of the arc voltage increases the hardness and abrasive resistance of the coatings; however, the excessively high arc voltage deteriorates the coating quality.

**Keywords:** plasma spraying; axial powder feeding; WC-Co coating; flattening; decarburization; microstructure

收稿日期: 2016-03-04; 修回日期: 2016-06-14; 基金项目: \*国家自然科学基金(51172033); 广东海洋大学创新强校工程项目(GDOU2016050201)

通讯作者: 高阳(1958—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 热喷涂设备与涂层; Tel: (0411) 8472 6895; E-mail: gaoyang@dlmu.edu.cn

网络出版日期: 2016-07-21 14:30; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160721.1430.024.html>

引文格式: 安连彤, 孙成琪, 高阳. 电弧电压对低能等离子喷涂WC-Co涂层组织及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 111-117. AN L T, SUN C Q, GAO Y. Effects of arc voltage on microstructure and properties of WC-Co coatings prepared by low power plasma spraying[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 111-117.

## 0 引言

WC-Co涂层由硬质WC颗粒和金属钴粘接剂组成,兼具超高的硬度和一定的韧性,具有良好耐磨抗腐蚀特性,被广泛地应用于航空、航天、汽车、冶金和电力等领域,用来提高零部件的耐磨性能以及修复磨损的零部件<sup>[1-2]</sup>。WC-Co涂层普遍采用热喷涂方法来制备,如等离子喷涂、超音速火焰喷涂和爆炸喷涂等<sup>[3-4]</sup>,如何减小WC-Co涂层的喷涂缺陷,提高其喷涂质量,一直是热喷涂研究的一个重要问题。

传统的大气等离子喷涂电弧温度高,射流刚度差,导致WC材料剧烈脱碳,涂层质量较差。超音速火焰喷涂射流速度高,能有效加速粉末,获得致密的涂层,是目前制备WC-Co涂层的首选设备<sup>[5]</sup>,但其燃气消耗量大,粉末沉积效率低,导致喷涂成本较高。爆炸喷涂同样能够获得致密的涂层,且燃气消耗量小,降低了喷涂成本,但其喷枪体积庞大,操作不灵活,需要专门的隔音设备,这在一定程度上限制了其应用。

文中采用低能等离子喷涂设备(LE15)制备WC-Co涂层<sup>[6]</sup>。该设备采用轴向送粉方式,利用磁抽吸效应(Macker效应),将粉末由阴极端部送入弧柱中心高温区域<sup>[7]</sup>,从而获得更高的加热效率。和传统的外送粉等离子喷涂相比,低能等离子喷涂设备喷涂功率低(4~10 kW),喷涂距离短(<5 cm),有效抑制了WC-Co粉末的过热和脱碳,有利于提高涂层质量。LE15设备制备的WC-Co涂层虽然质量不如超音速火焰喷涂及爆炸喷涂,但该设备喷枪小巧、操作灵活,尤其适合狭小的内腔表面及复杂形状表面的涂层制备。WC-Co涂层的质量与其微观结构密切相关,涂层的微观结构又和粉末的熔化程度及其撞击基体后的扁平化状态直接相关。WC-Co材料的脱碳相变也会对涂层结构和涂层质量产生重要影响。文中研究了粉末的熔化程度、扁平化状态、以及脱碳相变等对低能等离子喷WC-Co涂层组织及性能的影响规律。

## 1 试验

### 1.1 喷涂参数

在文中试验中,电弧电流保持不变,通过增加工作气体中的氢气含量来提高电弧电压和喷涂功率,喷涂参数如表1所示:

表 1 等离子喷涂参数

| Table 1 Plasma spraying parameters                  |         |
|-----------------------------------------------------|---------|
| Parameters                                          | Value   |
| Arc current / A                                     | 130     |
| Arc voltage / V                                     | 40-70   |
| Ar / (L·min <sup>-1</sup> )                         | 21.6    |
| H <sub>2</sub> / (L·min <sup>-1</sup> )             | 2.8-4.5 |
| Carrier gas N <sub>2</sub> / (L·min <sup>-1</sup> ) | 6.6     |
| Powder feeding rate / (g·min <sup>-1</sup> )        | 35      |
| Spraying distance / mm                              | 50      |

### 1.2 WC-Co粉末

采用烧结-破碎的WC-12%Co粉末作为喷涂材料,粉末呈不规则的多角形状,表面粗糙疏松,粒度为38~53 μm,如图1(a)所示。有研究结果表明,烧结破碎WC-Co粉末内部的WC颗粒大小一般为1~6 μm,分散在Co基体上<sup>[8]</sup>。XRD分析显示WC-Co粉末完全由WC和Co组成,不存在W<sub>2</sub>C和其它W-C化合物,如图1(b)所示。

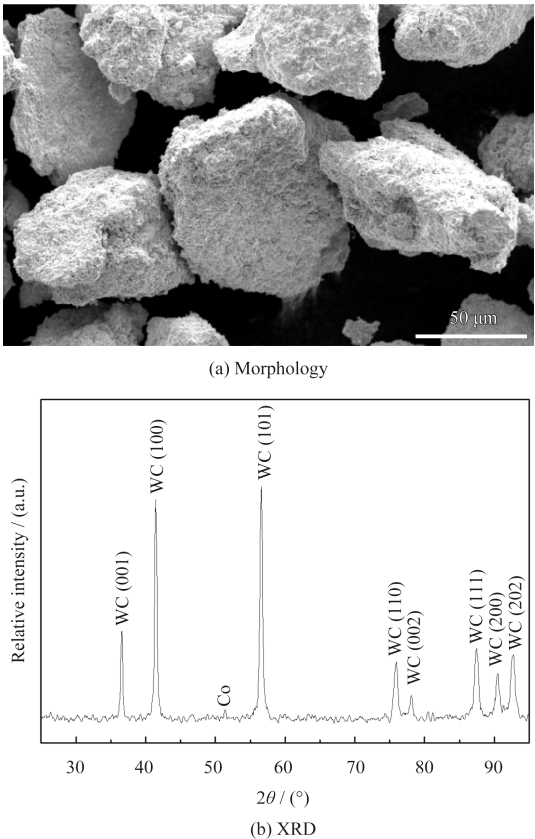


图 1 WC-Co粉末的SEM和XRD图谱

Fig. 1 Morphology and XRD patterns of WC-Co powders

### 1.3 测量仪器

采用日本RigakuD/MAX-3A型X-ray衍射仪来

测定粉末和涂层的相组成, 选择 $\text{CoK}_\alpha(1.789 \text{ \AA})$ , 步长 $0.05^\circ$ , 速度 $8^\circ/\text{min}$ )连续扫描; 采用Philips-XL30扫描电镜来观察粉末的形貌、涂层横断面的显微结构、粉末粒子的熔化状态以及粉末粒子的扁平化形态; 采用MH-6维氏硬度仪对涂层的硬度进行测量, 载荷为300 g, 加载时间5 s。随机测量涂层截面上20点的硬度, 剔除5点异常值, 计算剩余15点的平均值为测量硬度。

## 1.4 磨损试验

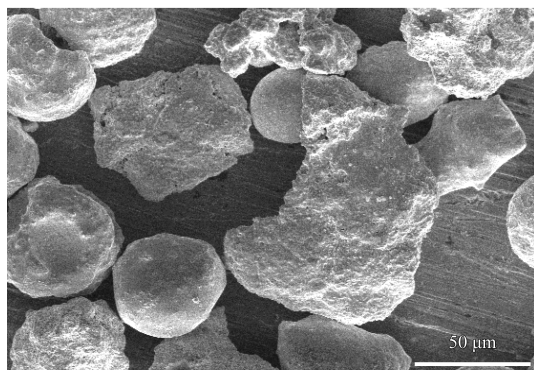
采用MM200磨损试验机在干摩擦状态下进行磨损试验。磨损试样基体为 $\Phi 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆盘, 材料为45钢, 表面喷涂1 mm厚的WC-Co涂层并磨削光滑, 对偶同样为45钢的 $\Phi 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆盘。磨损试样转速为200 r/min, 对偶转速为180 r/min, 两者滑差为10%。外加法向载荷为300 N。采用测重法来测量WC-Co涂层的磨损量, 称重间隔为15 min。

## 2 结果及讨论

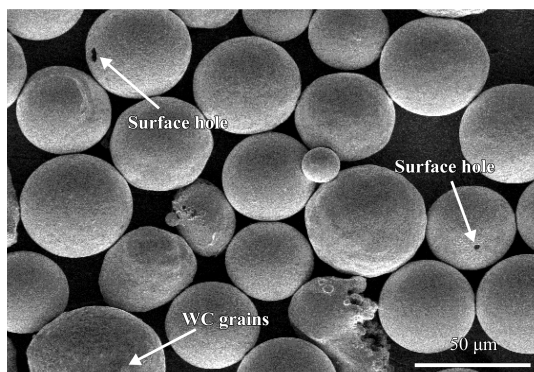
### 2.1 WC-Co粉末的熔化及扁平化

在40 V和70 V电弧电压下, 将WC-Co粉末喷入水中, 烘干收集后得到的SEM形貌如图2所示。40 V电弧电压下, 大部分粉末处于未熔化状态(多角形状)和半熔化状态(近似球状), 表面粗糙; 70 V电弧电压下, 粉末熔化较为充分, 在表面张力的作用下收缩为球状, 表面比较光滑, 但在一些较大粉末表面能观察到未熔的WC颗粒, 表明喷涂过程中只有Co基充分熔化。70 V电弧电压下, 某些WC-Co粉末的表面会出现孔洞, 有理由推断这些粉末内部存在空腔, 其成因可能是喷涂过程中, 粉末由表及里的熔化促使原始粉末中的微小孔隙不断向内部聚集, 最后在粉末中心形成空腔, 而表面孔洞是空腔内的气体膨胀后形成的排气通道。

在40 V和70 V电弧电压下, 将WC-Co粉末喷涂在抛光后的45钢基体上, 观察其扁平化状态, 得到的SEM形貌如图3所示。粉末的扁平化后会呈现图3(a)~(d)给出的4种典型状态。为了更清楚的展示粉末的扁平化状态, 采用了两种不同的比例尺。粉末的扁平化状态和多种因素相关, 包括粉末的速度、熔化程度以及基体温度等<sup>[9-10]</sup>。扁平化试验时, 基体是一次性快速扫过等离子射流的,



(a) 40 V



(b) 70 V

图2 WC-Co粉末熔化状态形貌

Fig. 2 Melting status morphologies of WC-Co powder particles

所以基体温度的影响可以忽略。而由于低能等离子喷涂射流速度低, 粉末速度对扁平化状态的影响也是比较小的。因此, 文中粉末的扁平化状态主要是由粉末的熔化程度决定的。

图3(a)中(简称a状态), 粉末不能充分扁平化, 且扁平化后的粉末表面较为粗糙, 说明粉末基本没有熔化。图3(b)~(c)中(简称b状态和c状态), 粉末扁平化后呈现典型的“飞溅”状态(Splash)和“圆盘”状态(Disk)。根据Fukumoto<sup>[10]</sup>等人的研究, 粉末扁平化后呈“飞溅”还是“圆盘”状态与扁平化时底部的凝固速率有关。结合文中试验, 如果粉末熔化程度较差, 粉末熔滴撞击基体后, 由于底部凝固过快, 粉末与基体间的边界会形成气孔, 气孔降低了粉末与基体间的热导率, 使粉末内部凝固变慢, 扁平化速率增加, 从而形成“飞溅”; 反之, 若粉末充分熔化, 扁平过程中后不会形成气孔, 粉末内部凝固变快, 扁平化速率较低, 从而呈“圆盘”状态。图3(d)(简称d状态)中, 粉末扁平化后中心出现空洞, 空洞边缘凸起, 和基体呈分离状态。虽然过度熔化的粉末扁平化后也可能出

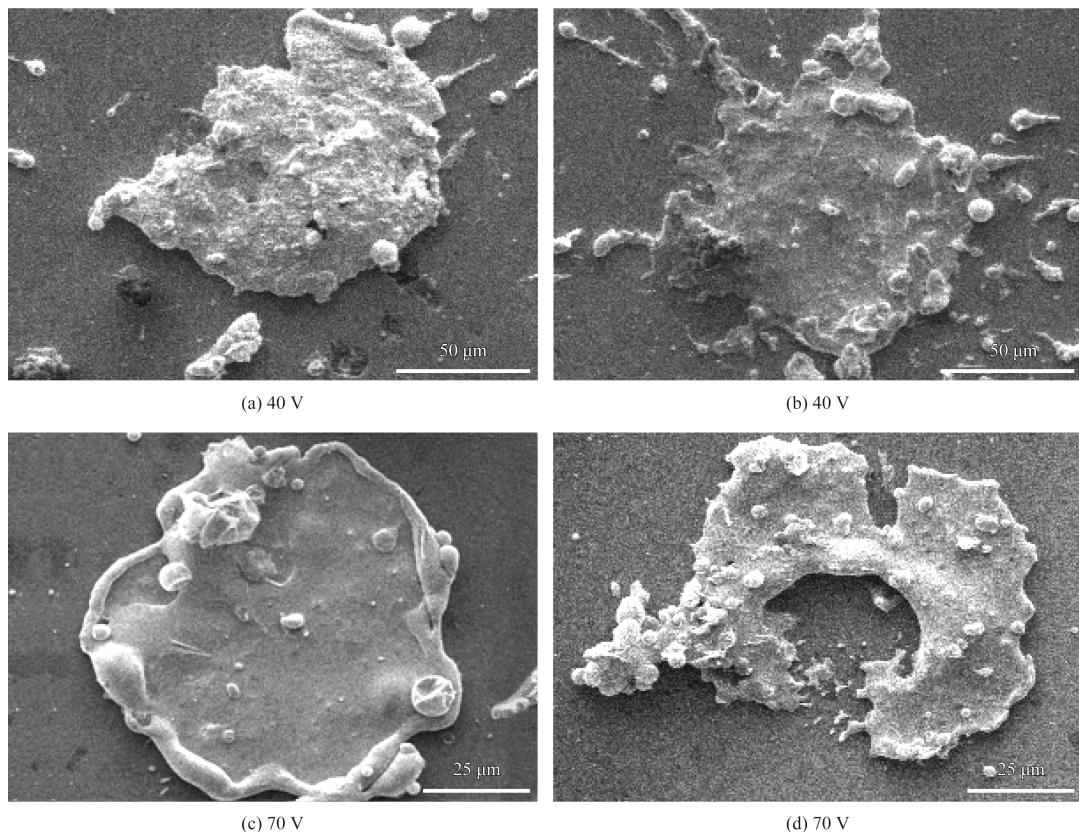


图3 WC-Co粉末的扁平化状态形貌

Fig. 3 Flattening morphologies of WC-Co powder particles

现中心空洞<sup>[11]</sup>，但与图3(d)不同的是，空洞边缘和基体一定是紧密贴合的。可以推断，图3(d)中的中心空洞与粉末内部的空腔有关。

粉末的扁平化状态会直接影响涂层的致密度：a状态下，粉末扁平化过程中不能很好的填充表面的凹凸，必然会产生较多的孔隙；b状态下，“溅射”现象会破坏粉末的完整性，可能导致孔隙的增加；c状态下，粉末能够完整并充分的扁平化，有利于降低孔隙率，而d状态下，中心凸起的空洞难以被后续粉末填充的，可能形成较大的孔隙。

40 V电弧电压下，粉末扁平化后一般呈现a或b状态，部分呈c状态；70V电弧电压下，扁平化后呈现c或d状态。因此，适当提高电弧电压有利于粉末的扁平化，而获得致密的涂层。但过高的电弧电压有可能使更多粉末扁平化后呈d状态，导致大的孔隙。此外，高电弧电压下粉末汽化后在基体上凝结也会产生孔隙。

## 2.2 WC-Co涂层的脱碳

WC-Co涂层的XRD图谱如图4所示。涂层中出

现了 $W_2C$ 以及 $Co_3W_9C_4$ 衍射峰，随着电弧电压的升高，峰值显著增强，表明WC-Co涂层的脱碳不断加剧。70 V电弧电压下， $W_2C$ 衍射峰值远远超过WC，说明大部分的WC都发生了脱碳。

高焓值的氢气会加剧了WC-Co粉末的脱碳。这是因为其一方面提高了热等离子体的热导率，使粉末温度增加，为脱碳提供了热力学条件；另一方面增强了电弧波动，使射流中的氧含量增加<sup>[12]</sup>，氧与WC中的C结合，为脱碳提供了动力学条件。

高温条件下，WC能够分解并和氧气反应脱碳生成 $W_2C$ ，但WC-Co粉末中的碳化钨颗粒由于有Co的包覆，一般不会和氧直接反应发生脱碳，实际的脱碳过程是这样的：Co由于熔点较低会先熔化成液态，固态碳化钨颗粒则通过扩散溶解于液态Co中<sup>[13]</sup>。碳原子半径小，扩散能力强，钨原子半径大，扩散能力弱，因此碳原子会优先扩散到液态Co中，在液态Co中形成碳富集区，相应的在碳化钨颗粒周围形成钨富集区<sup>[13]</sup>。WC-Co粉末撞击基体急速冷却后，在钨富集区就会生成 $W_2C$ 。 $W_2C$ 还会继续脱碳生成单质钨，并与 $W_2C$ 、Co相



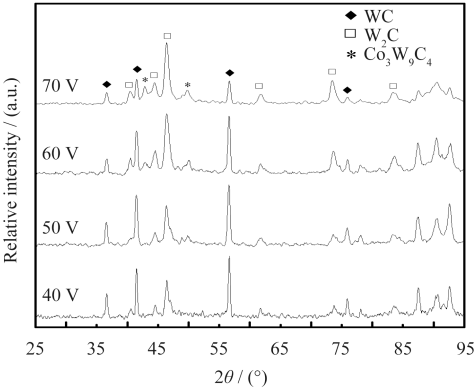
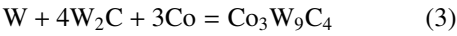
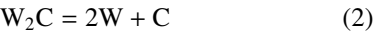


图 4 WC-Co涂层的XRD图谱  
Fig. 4 XRD patterns of WC-Co coatings

互作用生成各种W-C-Co化合物，试验中的产物为Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub>。整个脱碳过程的反应方程式为：



2.3 WC-Co涂层的微观结构

图5为WC-Co涂层的微观结构，图中凸起部分为涂层中的硬质相，而凹陷部分为较软的Co基。40 V电弧电压下，涂层中能够观察到0.5~3 μm的硬质颗粒分散在Co基体上，凸凹部分的边界十分明显。随着电弧电压的升高，硬质相体积不断增加，Co基的厚度相应的减小，。当电弧电压上升到70 V时，硬质相大面积的粘连在一起，凸凹部分边界也变得比较模糊。

图5的观察结果与WC-Co粉末的脱碳有关。如前所述，喷涂过程中，碳化钨不断溶解扩散到熔化的Co基中，脱碳生成高硬度的W<sub>2</sub>C和Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub>。粉末急冷凝固后，散布于Co基中的W<sub>2</sub>C和Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub>就会与Co结合生成弥散相，弥散强化作用将原本较软的Co基转变为硬质相，这些硬质相分布于原始碳化钨颗粒的周围，如图6所示。随着脱碳的加剧，更多的W<sub>2</sub>C和Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub>弥散在Co基中，硬质相体积就会不断增加，Co基相应减少。

碳化钨的脱碳减小了作为粘接剂的Co基的厚度，使得WC-Co涂层的韧性变差<sup>[14]</sup>，并降低粉末

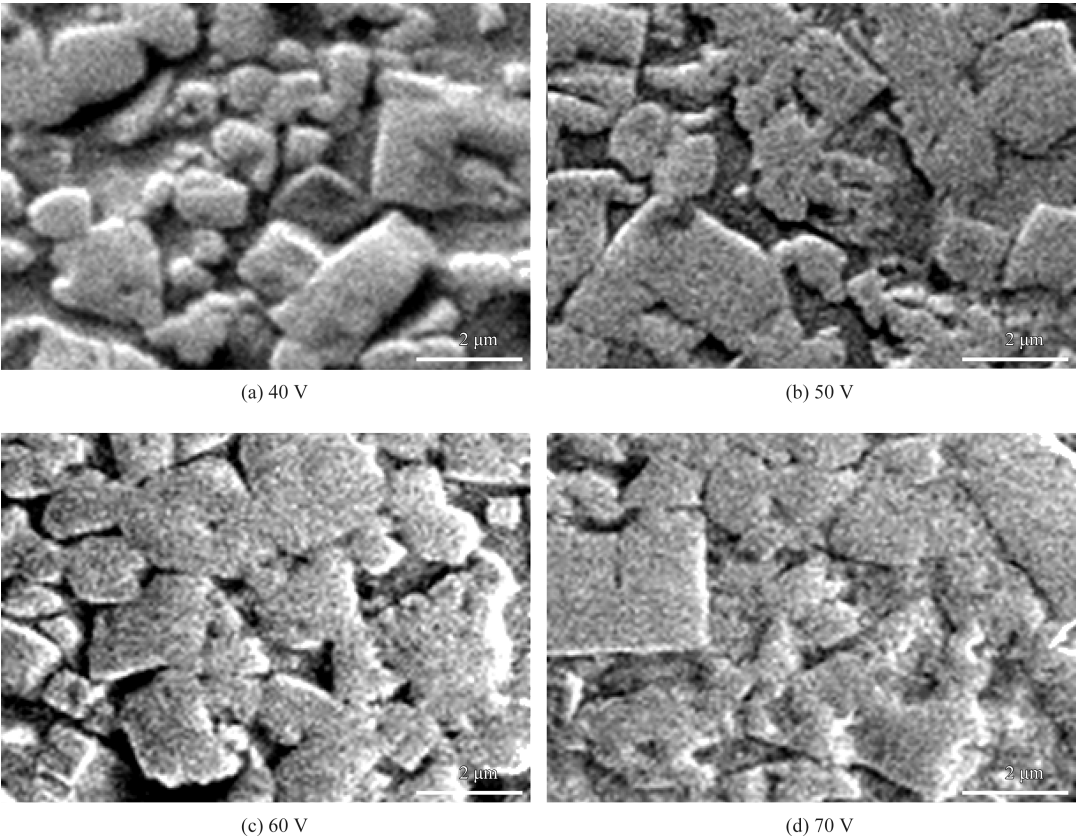


图 5 WC-Co涂层的SEM形貌  
Fig. 5 Morphologies of WC-Co coatings

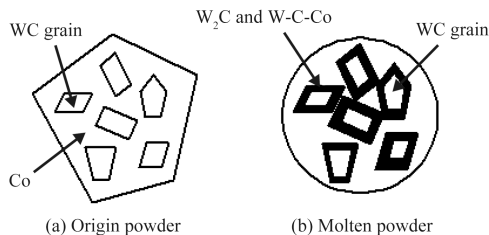


图6 喷涂前后粉末内部相的分布

Fig. 6 Phases in the powder before and after spraying

间的结合力。70 V电弧电压条件下制备的WC-Co涂层存在较大尺度的裂纹，如图7所示。裂纹可能是试样磨制过程中产生的，也可能是喷涂热应力所导致的。

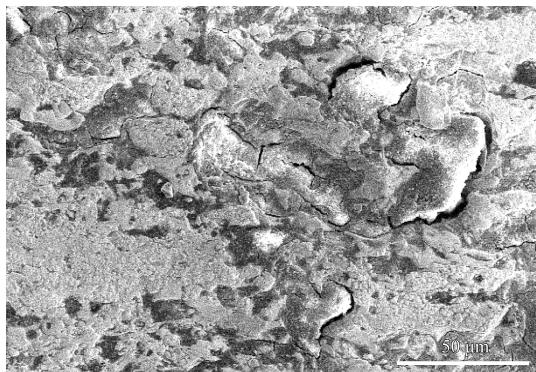


图7 70 V电弧电压下涂层中的裂纹形貌

Fig. 7 Morphology of crack in the coating deposited under 70 V

## 2.4 涂层硬度及磨损试验

WC-Co涂层的硬度测量结果如图8所示，随着电弧电压的增加，涂层硬度呈先上升后下降的趋势。电弧电压由40 V上升到60 V时，涂层硬度增加，原因如下：①根据“砖墙”理论，WC-Co涂层的硬度会随着Co粘接层厚度的减小而升高<sup>[15]</sup>，因为软的Co基更容易发生变形而降低整个材料的硬

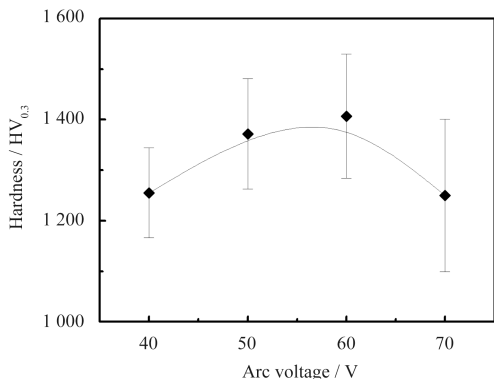


图8 WC-Co涂层的硬度

Fig. 8 Hardness of WC-Co coatings

度；②由于W<sub>2</sub>C的硬度高于WC，涂层中W<sub>2</sub>C含量的增加也有利于提高涂层硬度；③充分熔化的粉末扁平化状态良好，易形成致密涂层，提高涂层硬度。而电弧电压增加到70 V时，涂层硬度会明显下降，可能是由于粉末过度熔化并汽化，使涂层质量恶化所导致的。

磨损试验结果如图9所示，涂层的耐磨性和硬度测量结果较为一致。50 V和60 V电弧电压下制备的涂层硬度较高，耐磨性也比较好；40 V电弧电压下制备涂层硬度较低，耐磨性变差；而70 V电压下制备的涂层其耐磨性最差。有研究表明涂层磨损起因于表面裂纹<sup>[16]</sup>，70 V电弧电压下制备的涂层由于韧性较差，在磨损实验的交变应力下必然产生更多的微裂纹，导致其磨损量的增加。

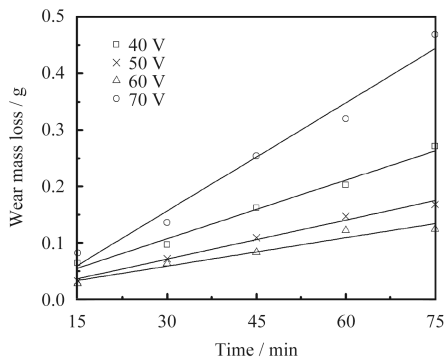


图9 WC-Co涂层磨损量与磨损时间的关系

Fig. 9 Relationship between wear mass loss and wear time

## 3 结论

(1) 提高电弧电压有利于粉末的熔化，而粉末的熔化程度决定了其扁平化状态。熔化不良的粉末扁平化后一般呈“飞溅”状态，充分熔化的粉末扁平化后一般呈“圆盘”状态。充分熔化的WC-Co粉末还可能形成内部中空的结构，扁平化后其中心会出现边缘凸起的空洞。

(2) 提高电弧电压促进了WC-Co的脱碳，WC溶解于Co基中生成W<sub>2</sub>C和Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub>，使涂层中的硬质相增多，Co基减少。

(3) 适当提高电弧电压能提高WC-Co涂层的硬度和耐磨性，但过高的电弧电压会恶化涂层质量，反而降低涂层的硬度和耐磨性。

## 参考文献

- [1] CHUANXIAN D, BINGTANG H, HEILING H L. Plasma-sprayed wear-resistant ceramic and cermet coating

- materials[J]. *Thin Solid Films*, 1984, 18(4): 485-493.
- [2] WAYNE S F, BALDONI J G, BULJAN S T. Abrasion and erosion of WC-Co with controlled microstructures[J]. *Tribology Transactions*, 1990, 33(4): 611-617.
- [3] SAHRAOUIA T, GUESSASMAB S, JERIDANEA M A, et al. HVOF sprayed WC-Co coatings: microstructure, mechanical properties and friction moment prediction[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(3): 1431-1437.
- [4] LIU H W, XU X J, ZHU M H, et al. High temperature fretting wear behavior of WC-25Co coatings prepared by D-gun spraying on Ti-Al-Zr titanium alloy[J]. *Tribology International*, 2011, 44(11): 1461-1470.
- [5] VOYER J, MARPLE B R. Sliding wear behavior of high velocity oxy-fuel and high power plasma spray-processed tungsten carbide-based ceramic coatings[J]. *Wear*, 1999, 225-229: 135-145.
- [6] 高阳. 节能高效等离子喷涂设备的开发和喷涂组织[J]. *中国表面工程*, 1999, 12(2): 24-27.  
GAO Y. Development of low power supply and high efficiency plasma thermal spray system and microstructure coatings[J]. *China Surface Engineering*, 1999, 12(2): 24-27.
- [7] AN L T, GAO Y, ZHANG T. Effect of powder injection location on ceramic coatings properties when using plasma spray[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5/6): 967-973.
- [8] LOVELOCK H L D V. Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998, 7(3): 357-373.
- [9] 陈丹, 王玉, 白宇, 等. 等离子喷涂中雷诺数对熔滴扁平化行为的影响[J]. *无机材料学报*, 2005, 30(1): 65-70.  
CHEN D, WANG Y, BAI Y, et al. Effect of reynolds number of melton particle on splat formation in plasma spraying[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(1): 65-70.
- [10] FUKUMOTO M, NISHIOKA E, MATSUBARA T. Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperatures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 120-121: 131-137.
- [11] VINAYO M E, KASSABJI F, GUYONNET J, et al. Plasma sprayed WC-Co coatings: Influence of spray conditions (atmospheric and low pressure plasma spraying) on the crystal structure, porosity, and hardness[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 1985, 3(6): 2483-2489.
- [12] DUAN Z, HEBERLEIN J. Arc instabilities in a plasma spray torch[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, 11(1): 44-51.
- [13] LAVERGNE O, ROBAUT F, HODAJ F, et al. Mechanism of solid-state dissolution of WC in Co-based solutions[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(7): 1683-1692.
- [14] 叶义海. WC-Co热喷涂层力学性能与残余应力研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2010.  
YE Y H. Research on mechanical properties and residual stress of WC-Co thermal spraying coatings[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2010.
- [15] GURLAND J, BARDZIL P. Relation of strength, composition and grain size of sintered WC-Co alloys[J]. *J Metals*, 1955, 7(2): 311-315.
- [16] 童兆和, 丁传贤, 严东升. 等离子喷涂WC涂层磨损机理研究[J]. *硅酸盐学报*, 1993, 21(1): 16-20.  
TONG Z H, DING C X, YAN D S. Studies on wear mechanisms of plasma sprayed WC coating[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1993, 21(1): 16-20.

(责任编辑: 王文宇)