

## 三种 WC-12Co 粉末超音速等离子喷涂层的性能研究\*

鲍君峰<sup>1</sup>, 于月光<sup>1</sup>, 刘海飞<sup>1</sup>, 王海军<sup>2</sup>, 周世魁<sup>2</sup>, 王 建<sup>2</sup>

(1.北京矿冶研究总院 金属材料研究所, 北京 100044; 2. 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

**摘 要:** 对烧结破碎、喷雾干燥和团聚烧结的 3 种不同 WC-12Co 粉末, 采用新研制的超音速等离子喷涂系统制备了涂层。分析了 3 种涂层 SEM 形貌、XRD 相结构和孔隙率, 对比了耐磨性、显微硬度和结合强度。结果表明, 用喷雾干燥 WC-12Co 粉末制备的涂层孔隙率 (0.86%) 最低、显微硬度 (1336 HV<sub>0.1</sub>) 最高、氧化失碳 (0.92%) 最轻, 显示出最好的耐磨性和综合性能。

**关键词:** WC-12Co 粉末; 制粉工艺; 性能

中图分类号: TG 174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)06-0030-05

### Study on Properties of Coatings Prepared by Supersonic Plasma Spraying With Three Kinds of WC-12Co Powder

BAO Jun-feng<sup>1</sup>, YU Yue-guang<sup>1</sup>, LIU Hai-fei<sup>1</sup>, WANG Hai-jun<sup>2</sup>, ZHOU Shi-kui<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044; 2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072, China)

**Abstract:** The coatings were sprayed by recently developed supersonic plasma spraying (S-APS) technique with three kinds of WC-12Co powders produced by Sinter-crushed, Spray drying feedstock and Agglomerate-sintered methods. Three kinds of coatings were analysed by SEM and XRD, their porosities, wear resistance, microhardness and bonding strength were compared. The results showed that WC-12Co coating prepared by spraying drying feedstock powder exhibited excellent wear resistance and combined properties, its porosities (0.86%) was minimum; microhardness (1336HV<sub>0.1</sub>) was maximum; the oxidation and decarburization of tungsten carbide (0.92%) was minimum.

**Key words:** WC-12Co powder; powder manufacturing technology; properties

## 0 引 言

热喷涂 WC-Co 涂层具有较高的硬度和耐磨性, 广泛地应用于许多领域。如提高涡轮发动机钛合金叶片、空气导管等部件耐磨性和修复。但在采用大气等离子喷涂工艺进行的喷涂过程中, 碳化钨粉末在高温等离子射流中易发生氧化、脱碳和烧损, 致使涂层的硬度、结合强度和致密度都较低<sup>[1]</sup>。上世纪 80 年代中期出现的高速氧燃料 (HVOF) 火焰喷涂技术, 使得喷涂过程中碳化钨的氧化和失碳问题大为减轻<sup>[2]</sup>, 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的发展<sup>[3]</sup>。

超音速等离子喷涂由于射流速度大幅度提高, 粉末与射流作用时间短, 喷涂 WC-Co 涂层的氧化和失碳问题比常规等离子喷涂大为减轻, 这方面与超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层的特点相似, 并且成本相对较低<sup>[4]</sup>。文中采用装甲兵工程学院自行研制的低功率、小气体流量超音速等离子喷涂系统<sup>[5]</sup> (HEPJet), 喷涂 3 种不同制备工艺生产的 WC-12Co 粉末, 对得到的涂层进行组织结构和性能方面的分析, 探讨超音速等离子喷涂制备碳化钨类硬质涂层的特点。

## 1 试验方法

### 1.1 试验材料与预处理

试验用烧结破碎、喷雾干燥、团聚烧结制备的 3 种 WC-12Co 粉末的化学成份与物理性质如表 1

收稿日期: 2005-11-03; 修回日期: 2005-11-21

基金项目: \*国防科技重点实验室基金资助 (51489020405JS9101)

作者简介: 鲍君峰(1980-), 男(汉), 辽宁营口市人, 硕士生。

所示。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,胶结拉伸测结合强度试样的尺寸为 $\phi$  25.4 mm×60 mm。喷涂前对试样待喷涂表面的油污用 80#汽油清洗掉,待其自然挥发干后再用丙酮清洗试样表面,然后用 833  $\mu\text{m}$  (20 目)的棕刚玉砂对基体表面进行吹砂粗化处理。

## 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制备 WC-12Co 涂层试样。HEPJet 的喷涂工艺参数见表 2。

涂层试样经研磨和抛光后,在 PIMT-3 型显微硬度计上测试涂层表面和横截面的显微硬度,载荷为 200 g,加载时间为 15 s。各试样均在垂直于涂层表面的方向上间隔 50  $\mu\text{m}$  取点测量,表面平均显微硬度值为 10 次测量的平均值。

表 1 WC-12Co 粉末的化学成份与物理性质

Table 1 Chemical composition and physical property of WC-12Co powder

编号	制粉工艺	主要成份/%	粒度/ $\mu\text{m}$	松装密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	流动速度/(s/50g)
PS	烧结破碎	88WC/12Co	33~47	3.67	18.9
PW	喷雾干燥	88WC/12Co	33~47	4.46	12.7
TJ	团聚烧结	88WC/12Co	33~47	4.29	15.8

表 2 HEPJet 喷涂 WC-12Co 的工艺参数

Table 2 Supersonic plasma spraying conditions of WC-12Co coating

喷涂距离/mm	电压/V	电流/A	氩气压力/MPa	氩气流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
100	140~145	380~400	1.2	3.8~4.0
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	0.14~0.2	0.7	0.60	50

涂层的结合强度测定按照 GB9796-88 标准在 WE-10A 万能材料试验机上进行,每种涂层的结合强度值均为 5 个数据的平均值。

采用灰度法测定涂层横截面的孔隙率;采用 Quanta 200 型扫描电镜 (SEM) 分析喷涂用粉末形貌、成分、涂层的截面的形貌特征;用 Genesis 型 X 射线能谱仪 (EDS) 分析粉末和涂层表面和截面的化学成分;粉末和涂层的相组成采用 X'Pert PRO MPDX 射线衍射仪 (XRD) 进行分析。主要衍射条件为: X 射线源为 Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5405$ ),电压为 40 kV,电流为 35mA。扫描步长为 0.02°。

冲蚀磨损试验是参照 ASTM G76-95 标准在装甲兵工程学院全军装备维修表面工程研究中心研制的 GW/CS-MS 装置上进行。试验条件:大气环境,常温,磨料为棕刚玉,粒度为 200~300  $\mu\text{m}$  (45~75 目),压缩空气压力为 0.15 MPa,攻角分别为 30°和 90°,每 50 g 磨粒量为一个冲蚀单位。冲蚀磨损试样尺寸为:25 mm×16 mm×6 mm,试样两面磨平

后保证涂层厚度在 0.4 mm 以上。采用精度为 0.1 mg 的 BS210S 型分析天平称量试样的冲蚀磨损失重。

## 2 试验结果及分析讨论

### 2.1 粉末 SEM 形貌与相分析

图 1 为 3 种粉末的 SEM 形貌和 X 射线衍射谱。从图中可以看到,由于 PS 粉末采用烧结破碎法制备,其粉末为不规则块状颗粒,表面致密;PW 粉末采用喷雾干燥法制备,其粉末为球状颗粒,表面粗糙多孔;TJ 粉末采用团聚烧结法制备,其粉末为不规则粗糙块状与类球形颗粒的混合物。不同方法制备的 3 种粉末对后期喷涂层性能会产生较大的影响,这一点在后面的涂层性能试验中会讨论到。XRD 结果表明,粉末 C 含量对衍射结果非常敏感。若符合技术标准中含 C 量的要求,则粉末中具有正常的 WC 和 Co 的物相结构,而实际测得的 3 种粉末含 C 量都在标准含量可允许浮动范围内,故对其进行 XRD 分析,粉末相结构均由 WC 和 Co 相构成。

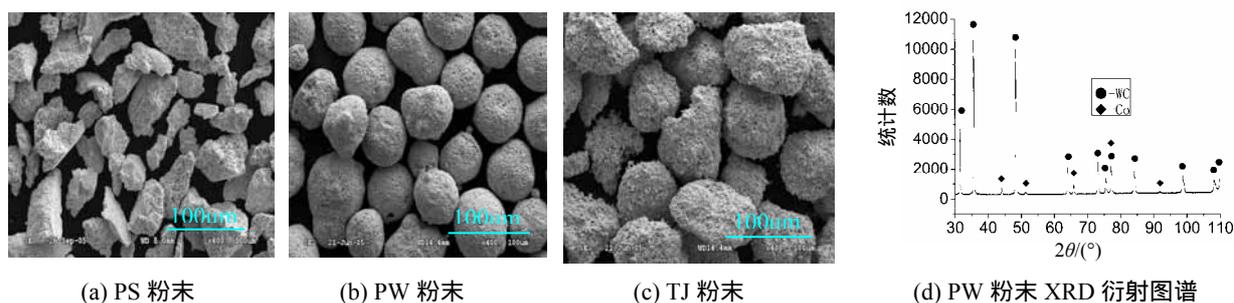


图1 3种粉末的SEM形貌(a)~(c)和PW粉末X射线衍射谱(d)

Fig.1 SEM morphology and XRD pattern of powders

## 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,由于热喷涂有射流温度高及在大气中喷涂的特点,所以在热喷涂中,WC粉末颗粒将和高温等离子射流发生传热、传质的物理化学过程,必然会引起成分和组织的一些变化。制备的3种涂层的衍射谱中出现了少量的 $W_2C$ 相及 $Co_xW_yC(\eta)$ 相,但对于超音速等离子喷涂,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,相对于普通等离子喷涂<sup>[6]</sup>,碳

化物的分解和脱碳现象明显减轻。这说明用超音速等离子喷涂,材料各成分损失减少,WC几乎不发生脱碳现象,证明射流速度的提高对抑制WC的分解和氧化的效果明显。一般XRD图谱中杂峰的数量越多、峰值越高,说明涂层的氧化、脱碳或烧损的程度相对严重,3个涂层在 $37^\circ \sim 48^\circ$ 处有少量的杂峰出现,但峰值较低,其相对含量也较低。从XRD衍射图谱可观察到PW粉末得到喷涂层的衍射曲线与原始粉末的衍射曲线最为接近。

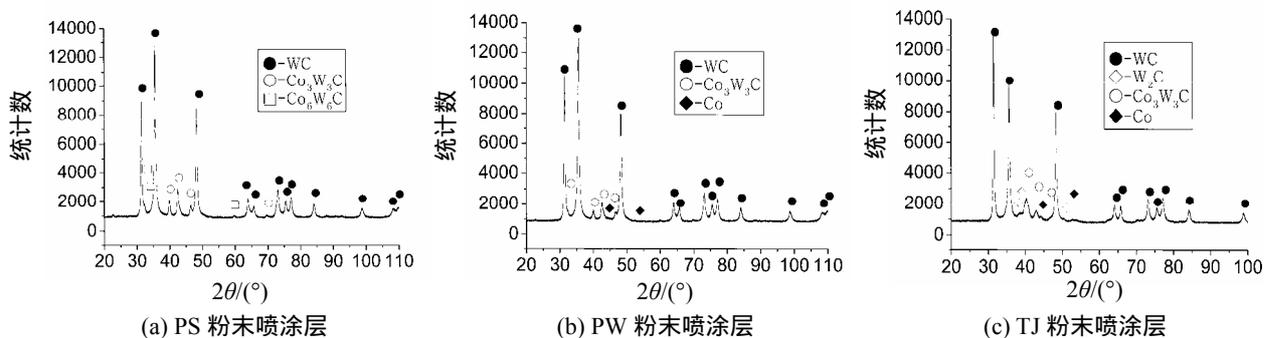


图2 3种涂层的XRD衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of coatings

## 2.3 涂层的EDS成分分析

对比表3中测得的粉末和各涂层EDS成分可看出,3个涂层中PW粉末喷涂层氧含量最小,说明PW粉末流动性好,粒子在飞行过程中很少被氧化;同时3个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,但对比普通等离子喷涂层的失碳量有了明显减少,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3中HEPJet喷涂层氧含量明显低于JP-5000(6.13%)和Dnepr-(4.84%)<sup>[7]</sup>,

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),且射流的刚性大,以层流为主,周围的空气不易卷入;而HVOF喷涂和爆炸喷涂使用高压氧助燃,射流本身的氧化性较强,粒子在火焰中飞行时,将从表面发生氧化,使得涂层的氧含量较高。

## 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SEM形貌。可看出3种粉未经HEPJet制备的涂层均无明显的分层、

裂纹和较大的空洞等缺陷存在,涂层与基体结合良好,界面没有明显的缺陷。用灰度法处理测得3个涂层的孔隙率,PS粉末喷涂层孔隙率平均值为1.6%;TJ粉末喷涂层气孔率较低为1.2%;PW粉末喷涂层孔隙率最低为0.86%。对于同一种喷涂工艺,3种粉末得到的喷涂层孔隙率大小的差异与其粉末特性有关,PW粉末表面粗糙多孔易于吸热且粉粒球化性好使其受热均匀,被加热粒子撞击变形充分,可形成高致密涂层。而PS粉粒形状极不规则,容易造成粉粒受热不均,在碰撞堆叠形成涂层时变形不充分,易形成孔隙。

表3 EDS能谱测得的粉末和涂层成分

Table 3 EDS composition of powder and coatings				
	w(C)/%	w(Co)/%	w(W)/%	w(O)/%
PS粉末	9.83	9.21	81.13	
HEPJet喷涂层	8.65	16.06	72.64	4.05
PW粉末	7.59	14.25	78.16	
HEPJet喷涂层	6.67	16.19	74.10	2.95
TJ粉末	8.98	12.91	78.02	
HEPJet喷涂层	7.53	13.63	75.70	3.14

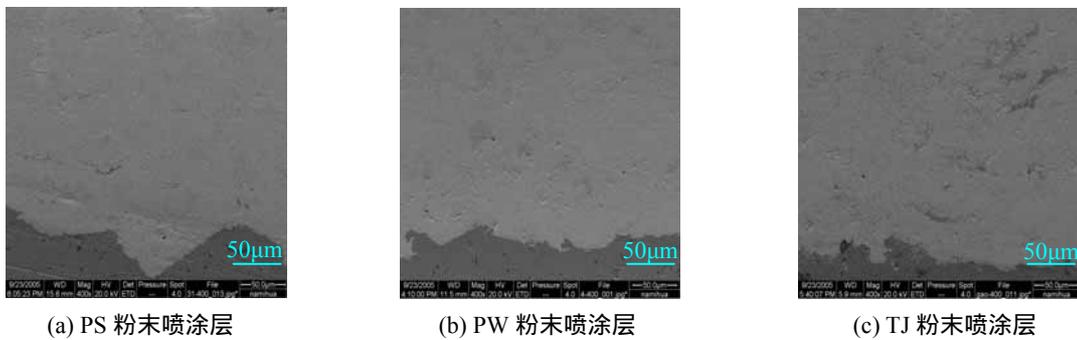


图3 3种涂层断面SEM形貌

Fig.3 SEM morphology of cross-section 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值,由于HEPJet喷涂层断面结构显示了良好的状态,涂层熔化、铺展充分,涂层致密,界面结合好,因此结合强度和显微硬度都较高,与JP-5000喷涂层相当<sup>[8]</sup>。3种涂层对比结果也说明了PW粉末喷涂层的性能最好,TJ次之,而PS粉末对应喷涂层的结合强度和显微硬度最低。

2.6 3种涂层的耐磨性

图5显示了上述3种涂层分别在30°和90°2种攻角下的抗冲蚀曲线,由图可知,PW粉末喷涂层的冲蚀失重略低于TJ和PS粉末喷涂层,这说明PW粉末喷涂层的耐冲蚀性能优于TJ和PS粉末喷涂层,涂层的冲蚀磨损主要与涂层的结合强度、硬度、孔隙率、涂层颗粒大小及碳化物颗粒大小和含量等因素有关。结合强度高、硬度高、孔隙率小且

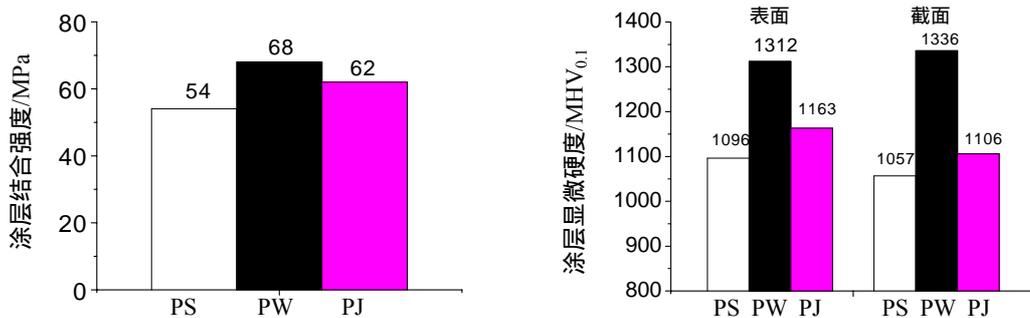


图4 3种涂层的结合强度和显微硬度

Fig.4 Bonding strength and micro-hardness of coatings

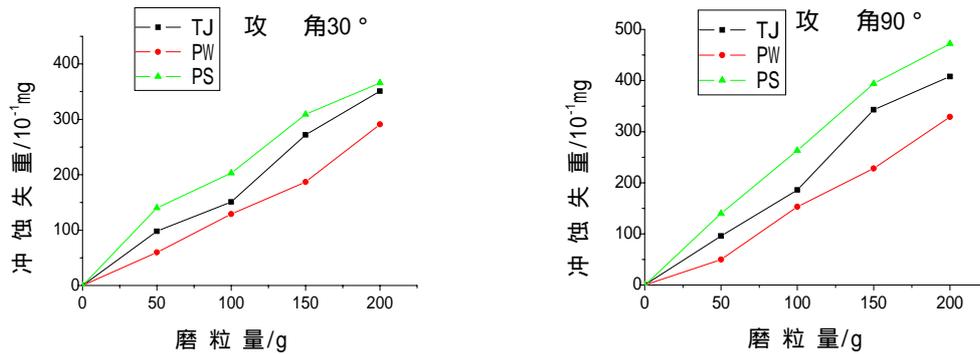


图5 3种涂层的耐磨性能比较

Fig.5 Wear performance comparison of coatings

含有一定数量细小碳化物颗粒的涂层具有较好的耐冲蚀磨损性能,因此PW粉末喷涂层具有相对更好的耐冲蚀性能;而3种涂层在90°攻角下的冲蚀失重又明显高于攻角30°的失重量,说明WC-Co涂层为典型的脆性材料,因为根据冲蚀率随攻角变化把材料的冲蚀破坏分为两类:即塑性材料和脆性材料的冲蚀破坏。当粒子攻角为20°~30°时,典型的塑性材料冲蚀率达到最大,而脆性材料的最大冲蚀率出现在接近90°处。

### 3 结论

(1) HEPJet喷涂由于速度的提高,获得的WC-12Co涂层致密、孔隙率低,对比常规等离子喷涂,涂层的失碳和氧化程度大幅度减轻。

(2) 3种涂层微观性能分析表明,HEPJet喷涂涂层熔化、铺展充分,涂层致密,显微硬度和结合强度与超音速火焰喷涂层接近。

(3) 粉末初始形貌的差异导致喷涂层性能的优劣,粒度均匀、表面粗糙多孔且粉粒球化性好更易形成高致密的涂层。3种粉末喷涂层性能对比PW>TJ>PS。

### 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] 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.
- [5] 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.
- [6] Wang Y, Kettunen p. The optimization of spraying parameters for WC-Co coatings by plasma and detonation spraying, proceedings of the international thermal spray conference & exposition [J]. Oriando, Florida, USA, 1992:575-580.
- [7] 王志平, 董祖珺, 温瑾林, 等. 高速火焰与等离子喷涂 WC/Co 涂层的性能比较 [J]. 中国表面工程. 1999, 12(2):18-21.
- [8] 韩志海, 徐滨士, 王海军, 等. 三种超音速热喷涂工艺制备 WC-12Co 涂层的组织结构分析[J]. 中国表面工程, 2005, 18(3):23-27.

作者地址:北京市西直门外文兴街一号 100044

北京矿冶研究总院金属材料所

Tel : (010)88399170 / 13811820417 ;

E-mail:bjf\_2008@sina.com