

厚度对 HVOF 喷涂 WC-12Co 涂层结构的影响

查柏林¹, 高双林¹, 袁晓静¹, 罗雷¹, 李争显², 姬寿长², 张博文¹

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 利用 HVOF 制备了 WC-12Co 涂层, 喷涂原始粉末为微纳米复合粉, 涂层的厚度分别为 0.5, 1, 2, 3, 4 mm。采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)分析了涂层的显微结构和相组成, 并对涂层的孔隙率进行了测量。结果表明, 厚度对涂层的表面形貌与表面粗糙度无明显的影响, 但对截面显微结构有较大影响, 厚度小于 1 mm 的涂层沿厚度方向显微结构无明显变化, 而厚度大于 1 mm 的涂层中部组织比较致密, 孔隙率小, 涂层与基体结合区域及近表面区域组织较为疏松。所有涂层均出现了分解与脱碳, 涂层越厚分解越严重, 出现的 W₂C 和 Co₃W₃C 相越多。

关键词: 超音速火焰喷涂(HVOF); 涂层; 显微结构; 孔隙率; 相组成

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0509-06

WC-Co 金属陶瓷复合粉末由高硬度 WC 颗粒及高韧性金属 Co 组成, WC 呈六方结构, 在常温下有很高的硬度和弹性模量, 显微硬度约为 23.5 GPa, 弹性模量约为 700 GPa, 且至 1000 °C 其硬度也下降较少, 是高温硬度最高的碳化物。WC 与 Co 的润湿性很好, 而且在温度升高到一定值时, 能溶解在 Co 中, 温度降低时又析出形成碳化物骨架, 因此, WC 可用 Co 作为粘结相进行高温烧结或复合^[1]。以 WC-Co 金属陶瓷复合粉末作为原料, 采用热喷涂技术制备的 WC-Co 涂层, 具有结合强度高, 耐磨性好, 特别是红硬性好的特点, 在机械零部件的表面强化领域应用广泛^[2]。

目前 WC-Co 涂层的制备方法主要是超音速火焰喷涂(HVOF)和等离子喷涂(PS)^[3,4]。HVOF 的射流具有高速中温的特性, 可以有效减少喷涂时 WC 的分解脱碳, 制备的 WC-Co 涂层时表现出了较大的优势, 获得的涂层组织致密, 结合强度高, 耐磨性好, 效率高, 且涂层残余应力为压应力, 可制备较厚的涂层^[5,6]。

国内外学者对 WC-Co 涂层的组织结构、力学性能、工艺参数、应用等都进行了广泛研究^[7,8], 但是, 关于涂层厚度对结构与性能的影响方面的研究相对较少。R. Ahmed^[9]研究了涂层厚度(50, 150, 225, 250 μm)与应力(2.7, 3.1, 3.7 GPa)对 HVOF 制备的 WC-12Co 涂层性能的影响, 结果表明: 厚涂层可有效地降低涂层与基体结合界面的剪切应力, 避免涂层的分层失效, 合理控制涂层厚度与应力水平, 涂层

的疲劳寿命超过 70×10^5 , 而且, HVOF 制备的 WC-12Co 涂层优于 PS 制备的 WC-12Co 涂层。马磊^[10]等采用等离子喷涂技术在 TiAlZr 钛合金基体上制备了 WC-12Co 涂层, 并对涂层的应力分布及摩擦学特性进行了研究。研究表明: 当涂层厚度为 0.3 mm 时, 25 至 400 °C 范围内, 涂层的摩擦因数与磨损体积比基材明显降低, 涂层摩擦副的接触应力分布受涂层厚度的影响, 当厚度超过一定值时, 可有效地避免涂层从基体与涂层的结合界面剥离失效。由此可见, 厚度是 WC-Co 涂层性能的重要影响因素, 研究厚度对涂层性能的影响很有必要, 而涂层的性能一般由涂层的结构决定, 因此, 本研究采用 HVOF 制备系列厚度的 WC-Co 涂层, 并系统研究涂层结构随厚度的变化规律。

1 实验

喷涂材料为 WC-12Co, 是一种微纳米混合粉。纳米粉中 WC 颗粒的原始粒度为 100 nm, Co 颗粒的原始粒度为 50~80 nm, 经过团聚烧结后粒度为 15~45 μm, 再与微米 WC-12Co 粉混合, 混合粉中纳米粉的质量含量为 30%~50%。微纳米混合粉末形状规则, 表面粗糙多孔, XRD 图谱如图 1 所示, 粉末由 WC 和单质 Co 组成, 形貌如图 2 所示。

基体材料选用 45# 钢, 喷涂设备为自研的 KY-HVO/AF 超音速火焰喷涂设备, 试样喷涂前经过

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家自然科学基金(51275376)

作者简介: 查柏林, 男, 1974 年生, 博士, 教授, 火箭军工程大学动力工程系, 陕西 西安 710025, 电话: 029-84743901, E-mail: zhabailin@163.com

除油除锈与喷砂粗化处理。经过大量的实验，根据喷涂参数对涂层性能影响的一般规律，对工艺参数逐步进行反馈和优化，最终确定了表 1 所示的喷涂工艺参数。制备的涂层厚度系列为 0.5, 1, 2, 3, 4 mm，分别编号 GD1、GD2、GD3、GD4、GD5，1 与 4 mm 厚的涂层如图 3 所示。

采用带有 Energy350 能谱仪的捷克 VEGA II XMUINCA 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析涂层的显微结构，Panalytical 公司生产的 X'pert PRO 型 X 衍射仪分析涂层的相组成。

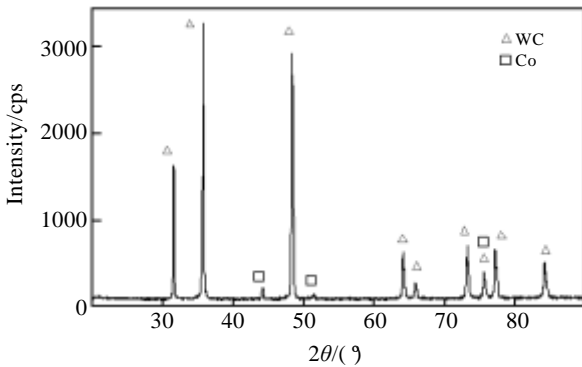


图 1 WC-12Co 粉末 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of WC-12Co powder

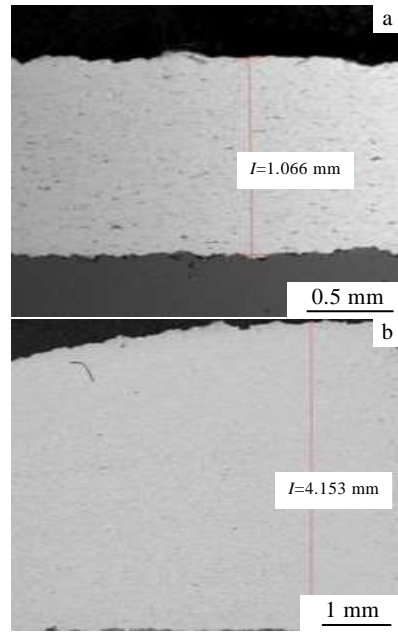


图 3 WC-12Co 涂层 SEM 照片
Fig.3 SEM images of WC-12Co coatings: (a) GD2 and (b) GD5

2 结果与分析

2.1 厚度对涂层表面形貌的影响

用超声波清洗机 PIS-1001/113 对各涂层试样清洗 20 min，干燥后在扫描电镜下对涂层表面形貌进行观察和对比，涂层典型表面形貌如图 4 所示。

涂层的表面结构反映了粉末沉积过程中的变形、扁平化和堆垛过程。由图可知，不同厚度涂层的表面显微结构基本相同，表面疏松多孔，凹凸不平，原始沉积颗粒的边界不明显，大量形状不规则的小粒子嵌入涂层内部，或堆积在涂层表面。

喷涂过程中，输送到喷枪中的粉末经超音速射流加热后，高速喷向试样表面，经历撞击、变形、凝固过程，这个过程受粒子到达试样前的速度、温度与熔化状态的影响。超音速焰流的速度与温度沿轴线截面呈高斯分布，焰流中心速度、温度高，沿径向从射流中心向边缘速度、温度不断减小，粉末注入焰流后，沿不同的飞行轨迹到达试样表面，沿焰流中心与焰流边缘飞行的粉末热量、动量交换的结果不同，中心区域高，边缘区域低，加之受粒子大小的影响，因此，粉末到达试样表面时其熔化状态是不同的，呈熔融、部分熔融或软化状态。由热喷涂的原理可知，熔化或软化不充分的粒子撞击时易造成反弹，熔化或软化充分的粒子撞击试样表面后呈“薄饼形”或“飞溅形”

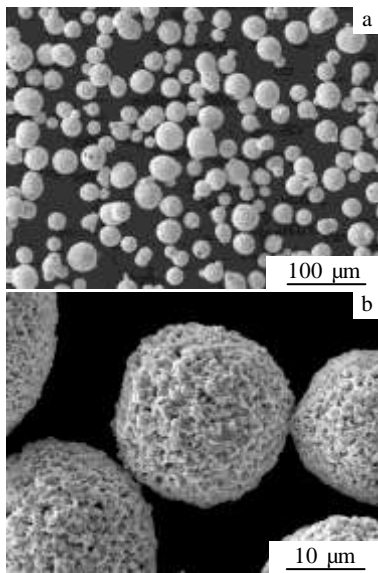


图 2 WC-12Co 粉末 SEM 照片
Fig.2 SEM images of WC-12Co powder

表 1 喷涂工艺参数

Table 1 Optimized spray parameters

Kerosene/ L h ⁻¹	O ₂ / m ³ h ⁻¹	Powder federate/ kg h ⁻¹	Spray distance/ mm
23.6	30.2	7.2	360

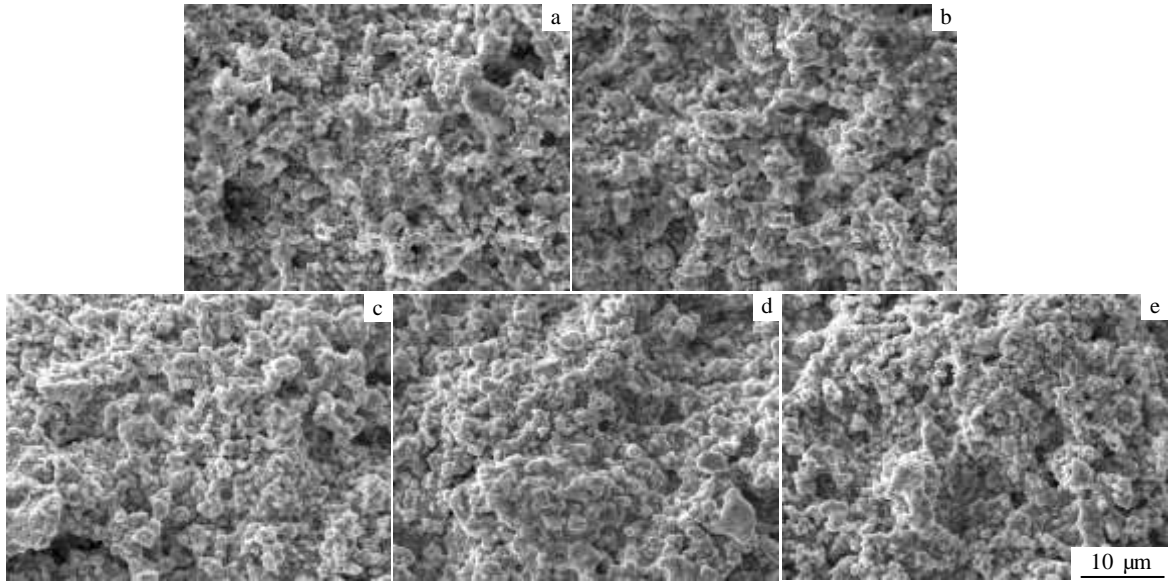


图 4 不同厚度涂层表面形貌 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the sprayed coatings surface: (a) GD1, (b) GD2, (c) GD3, (d) GD4, and (e) GD5

变形, 在变形颗粒的边界区域, 变形颗粒相互间不能完全覆盖与连接, 形成凹凸不平的孔隙, 另外, 气体的溶解度随着温度降低而减小, 喷射熔滴中溶解的气体, 在冷却凝固过程中释放出来, 造成粒子内部出现孔洞^[11]。由于超音速火焰喷涂粒子的速度高, 撞击试样表面时动量大, 变形充分, 扁平化程度高, 填充、覆盖、连接能力强, 尽管表面孔隙较多, 但粒子的边界并不明显。对比涂层表面与原始喷涂粉末中的小粒子, 两者的大小与形态基本相同, 表明复合粉末中的硬化相 WC 小粒子没有过热熔融, 而粘接相 Co 则充分熔化。经测量, 厚度对涂层表面粗糙度影响不明显, 表面粗糙度 R_a 为 2.1~2.3 μm 。

2.2 厚度对涂层截面显微组织的影响

涂层横截面试样经镶样、抛光后, 在扫描电镜下观察涂层的显微结构。涂层与基体的结合界面比较完整, 界面区域孔隙率都很低, 结构致密, 无裂纹, 粒子变形充分, 相互之间结合紧密, 典型的结合界面如图 5 所示。

涂层典型截面组织如图 6 所示。涂层内部显微结构均匀致密, 灰白色的 WC 粒子弥散分布于灰黑色的 Co 基体, 部分 WC 粒子呈多角状, 表明粉末沉积前 WC 粒子没有熔化, 涂层整体上呈现堆垛结构, 无明显的层状结构, 变形粉末的边界也不明显, 表明在涂层制备过程当中, 喷涂粒子在到达基体时具有较高的动能和热焓值, 粘结相 Co 处于熔融状态, 撞击基体

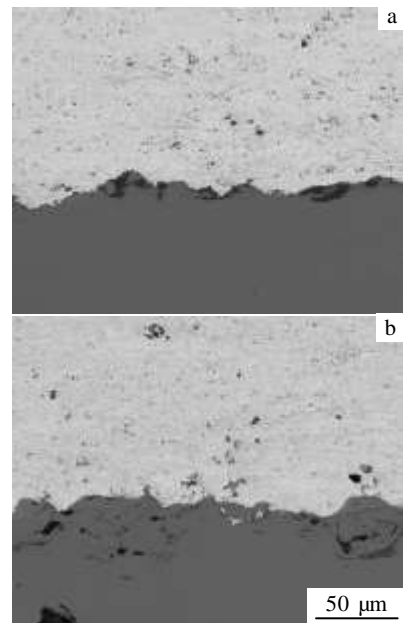


图 5 涂层与基体结合界面

Fig.5 SEM images of interface between the sprayed coating and substrate: (a) GD2 and (b) GD4

后变形很充分, 实现了颗粒与颗粒、层与层之间的良好结合。

为分析厚度对涂层内部显微组织结构的影响, 首先选择所有涂层在距离基体与涂层结合界面 0.3 mm 的区

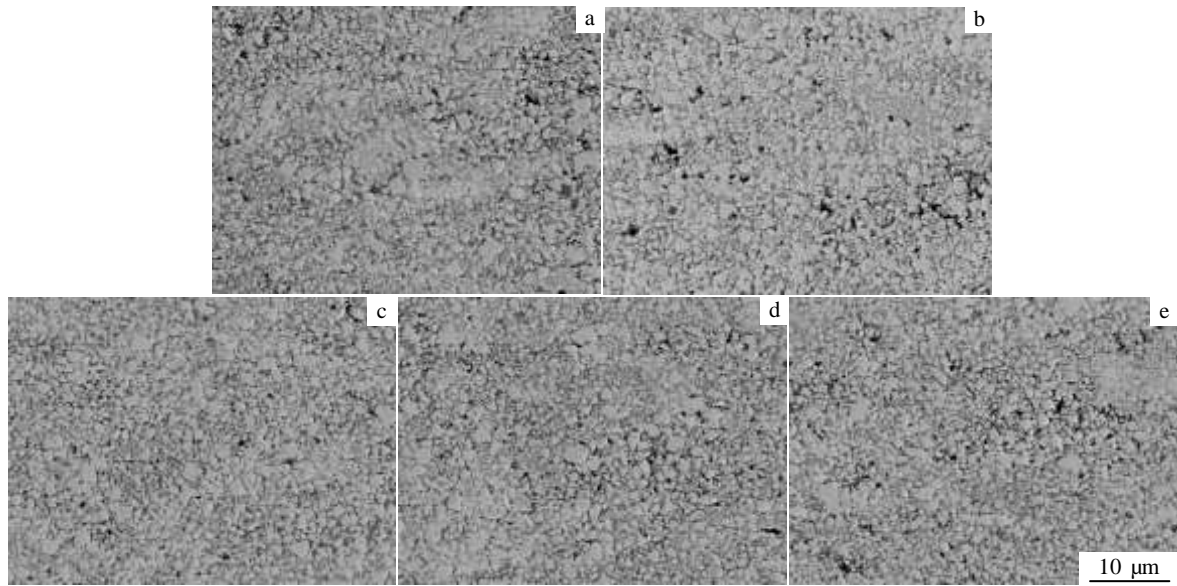


图 6 涂层距结合界面 0.3 mm 区域显微组织

Fig.6 SEM images of the coating area 0.3 mm to the interface between coating and substrate: (a) GD1, (b) GD2, (c) GD3, (d) GD4, and (e) GD5

域进行观察对比。在低倍条件下观察时,各厚度涂层无明显差异,选择在高倍下进行观察、对比和分析,不同厚度的涂层在此区域的显微组织也无明显差异。

其次,对同一涂层沿厚度方向显微结构的差异进行了观察与分析,按结合区域、1/3 厚度、2/3 厚度、近表面 4 个区域分析涂层显微结构,结果表明,0.5 mm 厚的涂层截面组织沿厚度方向无明显差异,而厚度大于 1 mm 的涂层截面组织沿厚度方向上有差异,且厚度越大,差异越明显,其中, GD5 涂层内部不同区域的显微结构如图 7 所示,涂层总厚度的 1/3 至 2/3 区域明显比结合界面与近表面区域更加致密。

厚涂层内部显微结构的差异可能有两种原因造成:在结合区域,由于试样喷涂前都进行了喷砂粗化处理,表面粗糙度较高,而颗粒与基体是机械结合,依靠机械

咬合作用连接为一体,颗粒变形铺展时的填充、覆盖能力是有限的,在局部较大凹坑与突起处,造成遮蔽效应,形成孔隙,这种由表面粗糙而引起的效应经过多层颗粒的沉积后才会减弱,因此,结合界面区域的涂层显微结构相对疏松;当涂层较厚时,后续的颗粒沉积时,是在已固化的涂层表面变形并扁平化,高速粒子对涂层的撞击起到类似“夯实”的作用^[12],且厚涂层制备所用的时间较长,高速粒子撞击远离基体的涂层时间也较长,从而使得涂层更加致密,而在基体附近区域,由于基体硬度相对涂层低很多,其受到高速颗粒撞击后会发生塑性变形,减弱了高速粒子对基体附近区域涂层的“夯实”作用,因此,厚涂层中间区域显微结构较致密;靠近涂层上表面区域,由于粒子的撞击作用时间短,涂层的显微组织比较疏松。

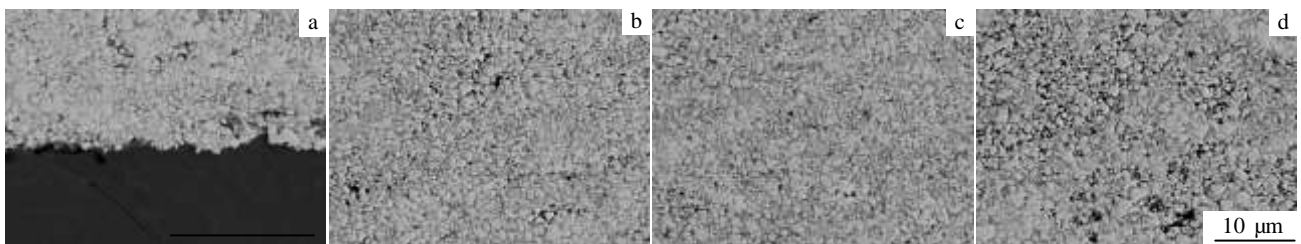


图 7 GD5 涂层沿法向显微组织

Fig.7 SEM images of GD5 coating along deposition direction: (a) interface, (b) 1/3 coating thickness, (c) 2/3 coating thickness, and (d) near surface area

2.3 厚度对涂层孔隙率的影响

涂层的孔隙率能够在一定程度上定量的反映涂层组织的致密程度, 孔隙率是评价涂层质量的重要指标之一。采用 Image J 图像处理软件计算涂层的孔隙率, 首先对 SEM 图像进行二值处理, 然后计算孔隙的面积比。为提高测试的准确性, 在每个涂层试样同一厚度处间隔 0.5 mm 测试 1 次, 取 5 次测试的平均值。

不同厚度涂层在距离结合界面 0.3 mm 区域的孔隙率测量结果如表 2 所示, 由表可见, 涂层的总厚度对此区域的显微结构影响不明显。

表 3 为不同厚度涂层内部的孔隙率测量结果, 由表可知, 当涂层厚度小于 1 mm 时, 其孔隙率沿厚度方向变化不大, 但是当涂层厚度超过 2 mm 后, 其涂层内部的孔隙率发生了变化, 在涂层与基体的结合区域、近涂层上表面处, 孔隙率明显大于在涂层厚度为 1/3 和 2/3 处测得的结果, 这一测量结果如前述显微结构的观察分析结果一致。

2.4 厚度对涂层相结构的影响

相结构是表征涂层性能的重要依据之一, 对于 WC-Co 复合涂层, 相组成对涂层的硬度、耐磨性等有明显影响。涂层的 XRD 衍射图谱如图 8 所示。与喷涂原始粉末相比, 涂层的相结构发生了改变, 硬质相 WC 得到了保留, 但在一定程度上都出现了脱碳, 而粘接相 Co 在涂层内只有少量存留, 涂层内还出现了 W_2C 和 Co_3W_3C 相。

涂层制备过程中, 原始粉末中的 WC 在高温时发生了分解, 形成 W_2C 和 C, 而 Co 与 WC 结合形成亚稳定碳化物相 Co_3W_3C , 在涂层的各种相中, Co 是粘

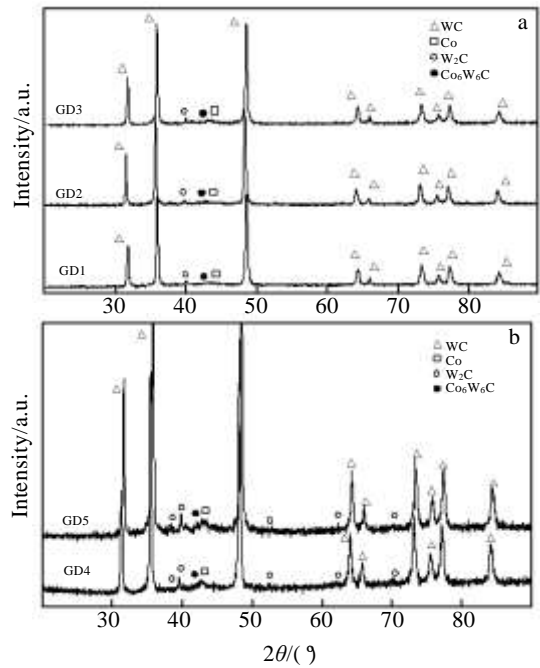


图 8 涂层 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of the sprayed coatings: (a) GD1, GD2, GD3, and (b) GD4, GD5

接相, WC 相是涂层中的主相, 硬度高、耐磨性好, W_2C 是硬脆相, 会降低涂层的耐磨性, 而 Co_3W_3C 是 η 相, 涂层中也不希望出现^[13]。

分析不同厚度涂层的 XRD 图谱可知, 0.5、1 和 2 mm 的涂层 WC 的分解较少, 厚度为 3 和 4 mm 的涂层分解相对较多。厚涂层分解较多的原因是: 涂层制备所用的喷涂时间长, 高温焰流对涂层的热输入量大, 涂层温升高, 而且处于高温状态的累积时间长, 因而涂层中 WC 相的分解脱碳量增大。

3 结 论

1) 厚度对涂层的表面形貌与表面粗糙度无明显影响。

2) 不同厚度的涂层在距离基体与涂层结合界面 0.3 mm 区域的显微结构无明显差异, 孔隙率接近; 涂层厚度小于 1 mm 时, 显微结构沿厚度方向上无明显差别, 当涂层厚度大于 2 mm 时, 涂层中部最为致密, 而结合界面与近上表面区域较为疏松。

3) 涂层越厚 WC 相的分解越严重, 出现的 W_2C 和 Co_3W_3C 相越多。

表 2 距结合界面 0.3 mm 区域孔隙率测定结果

Table 2 Porosity of the area 0.3 mm to the interface of the sprayed coatings (%)

	GD1	GD2	GD3	GD4	GD5
	1.6	1.7	1.5	1.6	1.7

表 3 涂层沿厚度方向的孔隙率测定结果

Table 3 Porosity of the sprayed coatings along depositon direction (%)

Position	GD1	GD2	GD3	GD4	GD5
Interface area	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7
1/3 coating thickness	1.5	1.3	1.5	1.4	1.5
2/3 coating thickness	1.3	1.4	1.3	0.9	1.3
Near surface area	1.4	1.5	1.8	1.9	1.8

参考文献 References

- [1] Zha Bailin(查柏林), Wang Hangong(王汉功), Yuan Xiaojing(袁晓静). *Technique and Application of HVOF* (超音速火焰喷涂技术及应用)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2013: 50
- [2] Zhou Kesong(周克崧), Deng Chunming(邓春明), Liu Ming(刘敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2009, 38(4): 671
- [3] Fu Yingqing(傅迎庆), Zhou Feng(周锋), Gao Yang(高阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(2): 731
- [4] Ahmed R, Hadfield M. *Wear* [J], 1999, 230: 39
- [5] Barletta M, Bolelli G, Bonferroni B *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(1-2): 358
- [6] Ghabchi Arash, Varis Tommi, Turunen Erja *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(1-2): 368
- [7] Ding Kunying(丁坤英), Wang Lijun(王立君), Sun Zhen(孙振) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2014, 43(10): 2365
- [8] Berger L M, Lipp K, Spatziera J *et al. Wear*[J], 2011, 271: 2080
- [9] Ahmed R *et al. Wear*[J], 2002, 253: 473
- [10] Ma Lei(马磊), Liu Hanwei(刘捍卫). *Lubrication Engineering* (密封与润滑)[J], 2009, 34(6): 28
- [11] Lech Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coating*[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1995: 109
- [12] Bolelli G, Lusvarghi L, Barletta M. *Wear*[J], 2009, 267: 944
- [13] Ji Shouchang(姬寿长), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(11): 2005

Effect of Thickness on Microstructure of HVOF Sprayed WC-12Co Coatings

Zha Bailin¹, Gao Shuanglin¹, Yuan Xiaojing¹, Luo Lei¹, Li Zhengxian², Ji Shouchang², Zhang Bowen¹

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: WC-12Co coatings were sprayed by HVOF with a composite mixture of microstructure powder and nanostructure powder as starting materials. The thicknesses of the coatings were 0.5 mm, 1 mm, 2 mm, 3 mm and 4 mm. SEM and XRD were used to analyze the microstructure and phase composition of the coatings, respectively. Porosity of the coatings was also tested. Results show that thickness has little influence on surface microstructure and roughness of the coating; on the contrary, thickness has great influence on section microstructure. For the coating thicker than 1 mm, microstructure of the middle part is denser than the interfacial and the upper area; however, microstructure changes little along the deposition direction for the coating thinner than 1 mm. Decomposition and decarburization happen in all the coatings; furthermore, more serious decomposition occurs with the increase of the coating thickness; as a result, more W_2C and Co_3W_3C appear.

Key words: HVOF; coating; microstructure; porosity; phase composition

Corresponding author: Zha Bailin, Ph. D., Professor, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, Tel: 0086-29-84743901, E-mail: zhabailin@163.com