

试验研究

HVOF 喷涂纳米结构 WC-12Co 涂层的组织结构分析

赵辉¹, 王群², 丁彰雄¹, 张云乾¹

(1. 武汉理工大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430063; 2. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

[摘要] 纳米结构 WC-12Co 涂层的研究目前已受到了广泛重视, 对其组织结构及影响因素的研究有利于提高涂层性能。采用 HVOF 工艺制备了纳米结构、多峰结构及普通微米结构 3 种 WC-12Co 金属陶瓷复合涂层, 并采用 SEM、XRD 等对粉末及涂层的显微形貌、组织结构进行了分析; 探讨了粉末在喷涂过程中的氧化脱碳机理, 并指出了与之相关的影响因素。结果表明: 纳米结构 WC-12Co 涂层结构致密, 孔隙率低, 与基体结合状态良好; 纳米粉末在喷涂过程中比微米粉末氧化失碳严重, 并发生了不同的纳米晶粒的长大; 纳米粉末在喷涂过程中的氧化脱碳程度不仅与喷涂工艺有关, 还在很大程度上取决于粉末本身的结构特性。

[关键词] HVOF; 纳米结构涂层; 陶瓷涂层; WC-12Co; 组织结构

[中图分类号] TG174.442; TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0001-03

Microstructural Analysis of Nanostructured WC-12Co Coatings Sprayed by HVOF

ZHAO Hui¹, WANG Qun², DING Zhang-xiong¹, ZHANG Yun-qian¹

(1. College of Energy & Power Engineering, WUT, Wuhan 430063, China;

2. Materials Science & Engineering College, Hunan University, Changsha 410082, China)

[Abstract] Research on nanostructured WC-12Co coatings has been emphasized nowadays, and study on coating's microstructure and the influencing factors is beneficial to enhance the coating properties. Nanostructured, multimodal and conventional WC-12Co ceramic coatings were deposited by high velocity oxy-fuel spray (HVOF) and the structures of the coatings such as microstructures and phase compositions were analyzed by SEM and XRD. Finally the mechanisms and factors of decarburization of WC particles in spraying were explored. Research results show that microstructures of nanostructural and multimodal WC-12Co coatings deposited by HVOF are dense, better adhesive strength and little porosity than conventional one. As well, it is found that although obvious decarburization of WC and crystal size growth occurred during spraying multimodal and nanostructured WC-12Co powders in comparison with conventional coating, the decarburization of WC for the nanostructured powder is more severe because of the increasement in nano size WC amount, and the decarburization degree of nanostructured WC-Co is not only influenced by spray parameters, but also depended on the powder structure characteristics.

[Key words] HVOF; Nanostructured coatings; Ceramic coating; WC-12Co; Microstructure

0 引言

WC/Co 金属陶瓷热喷涂层由于具有优良的耐磨性已被广泛应用于航空、电力、冶金、石油、化工、机械等工业领域, 其机械性能取决于它的组织结构特性, 如涂层的孔隙率、粒子之间的结合状态及相结构等。这些涂层特性主要受 WC/Co 喷涂材料特性及涂层制备方法的影响。目前的研究已表明: 在 WC/Co 材料中, 材料的硬度和强度会随着 WC 颗粒尺寸的减小而增加, 纳米

结构的 WC/Co 金属陶瓷材料比传统的 WC/Co 具有更高的硬度和韧性, 耐磨性能更加优良, 具有更为广阔的应用前景。因而, 纳米结构 WC/Co 热喷涂层的研究已受到了广泛的重视^[1-5]。

由于纳米结构 WC 颗粒尺寸细小、比表面积大、活性高, 在热喷涂过程中, 纳米 WC 颗粒具有晶粒长大, 产生分解及脱碳的倾向, 因此选择适当的工艺方法及制定合理的工艺参数是获得性能优良的纳米结构 WC/Co 涂层的关键。与其它热喷涂方法相比, 超音速火焰喷涂 (HVOF) 的火焰喷射速度快, 温度较低, 喷涂粒子在空中飞行时间短, 可显著缩短 WC 在焰流中的停留时间, 降低 WC 在火焰中氧化脱碳的程度。因此, 它非常适合用于制备纳米结构 WC/Co 金属陶瓷涂层^[6-10]。

在本研究中, 选择纳米结构、多峰结构及普通微米结构 3 种 WC-12Co 粉末为喷涂材料, 采用超音速火焰喷涂方法制备涂层, 分析了 HVOF 喷涂的不同 WC-12Co 涂层的结构特征, 探讨

[收稿日期] 2007-02-13

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50479016)

[作者简介] 赵辉 (1961-), 女, 辽宁沈阳人, 实验师, 大专, 主要从事材料表面工程实验教学及研究。

了 WC-12Co 粉末结构特征对涂层组织结构的影响,分析了 WC 在喷涂过程中的氧化脱碳机理,为超音速火焰喷涂方法制备纳米结构 WC/Co 涂层的工艺选择提供了理论参数。

1 试验

1.1 试验材料

喷涂粉末采用纳米结构、多峰结构及普通微米结构 WC-12Co 粉末,它们分别以 N1、M1 及 C1 表示。纳米结构及多峰结构 WC-12Co 采用团聚烧结法制造。微米结构 WC-12Co 采用烧结破碎法制造,粉末粒度为 10~45 μm 。纳米结构 WC-12Co 粉末牌号为 Infralloy S7412,WC 的原始晶粒尺寸为 50~500nm,造粒后粉末的粒度为 1~45 μm ,粒子的平均尺寸为 23 μm 。多峰结构 WC-12Co 粉末的牌号为 Nanomylte M1,粉末中纳米相与微米材料的重量比 30:70,纳米 WC 晶粒尺寸为 30nm 左右,微米 WC 的尺寸为 2~3 μm ,造粒后喷涂粉末的粒度为 5~40 μm ,粒子的平均尺寸为 29 μm 。

喷涂试样的基体材料为 Q235,试样尺寸为 50mm×14mm×15mm。

1.2 涂层制备

采用国产 T_{1-II}3200CY 型 HVOF 设备进行喷涂,此设备采用航空煤油作为燃料,氧气作为助燃气,送粉载气采用氮气,喷涂工艺参数见表 1。由表 1 可以看出,喷涂纳米材料的参数和喷涂常规微米粉末材料的参数有所差异,这主要是考虑到它们在焰流中的特性差别,其目的主要是降低纳米材料中 WC 粒子的氧化脱碳程度。

表 1 HVOF 喷涂 WC-12Co 的工艺参数

Table 1 Spray parameters of WC-12Co coatings by HVOF

粉末类型	喷枪型号	煤油流量/(L·h ⁻¹)	氧气流量/(m ³ ·h ⁻¹)	氧气压力/MPa	送粉率/(kg·h ⁻¹)	喷涂距离/mm
N1	长型	20.4	53.76	0.93	6	370
M1	长型	20.4	53.76	0.93	6	370
C1	长型	20.4	61.4	1.23	6	380

喷涂前先用丙酮清洗试样表面,然后用 60 目的刚玉对试样表面进行喷砂粗化处理。喷涂后涂层的厚度为 0.4mm 左右。

1.3 试验方法

涂层采用 S-570 型扫描电镜(SEM)进行金相及组织结构分析,工作电压 20kV,束流 110 μA 。采用德国产 D5000 型 X 射线衍射仪进行物相分析,Cu 靶,管压 35kV,管流 30mA,扫描步长 0.02°(10°~90°)。

2 试验结果及分析

2.1 WC-12Co 粉末的组织结构

纳米结构、多峰结构及普通微米结构 WC-12Co 粉末的表面形貌如图 1~图 3 所示。纳米结构及多峰结构 WC-12Co 粉末都呈圆球形状,但纳米结构粉末原始晶粒尺寸分布较均匀,大部分尺寸小于 100nm,而多峰结构粉末原始晶粒尺寸范围较大。微

米结构 WC-12Co 粉末的形貌为棱形,WC 晶粒尺寸分散,大的晶粒尺寸已达 2~3 μm ,但小的晶粒尺寸为亚微米级。

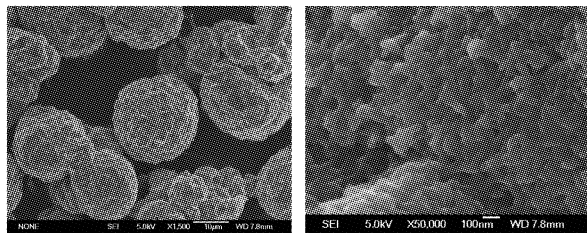


图 1 纳米结构 WC-12Co 粉末形貌

Figure 1 Morphology of nanostructured WC-12Co powder

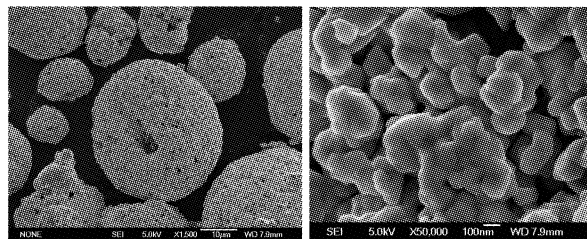


图 2 多峰结构 WC-12Co 粉末形貌

Figure 2 Morphology of multimodal WC-12Co powder

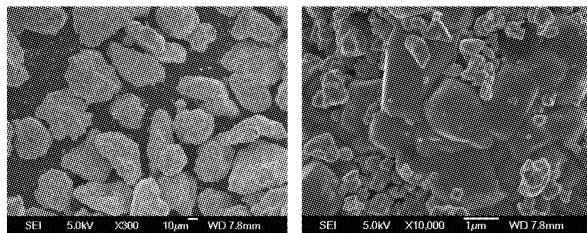


图 3 微米结构 WC-12Co 粉末形貌

Figure 3 Morphology of conventional WC-12Co powder

2.2 WC-12Co 涂层的组织结构

图 4 所示为 HVOF 喷涂的纳米结构、多峰结构及普通微米结构 WC-12Co 涂层的表面形貌,图 5 为它们的横截面显微组织结构。从图 4 可以看出,不同结构的 WC-12Co 粉末在喷涂过程中产生的熔化程度不同,因而导致了不同的表面组织结构。在微米结构 WC-12Co 涂层中,可以清楚看到未微化的呈棱形状的 WC 颗粒,这说明在喷涂过程中微米级 WC-Co 颗粒仅表面发生熔化,而 WC 处于固状。在多峰结构 WC-12Co 涂层中,纳米尺寸的 WC-12Co 材料被加热熔化,而微米级的 WC-12Co 相当一部分仍处在半熔化状态。对于纳米结构 WC-12Co 涂层,由于 WC 颗粒尺寸细小、比表面积大、活性高,因而相当一部分已被加热熔化。由此可见,WC-12Co 涂层的组织结构在很大程度上取决于粉末的结构特性。

从图 5 可以看出,HVOF 工艺下形成的 3 种涂层孔隙率都极低,结构致密,涂层中粒子与粒子之间结合紧密。相对于传统的微米结构 WC-12Co 涂层,纳米结构 WC-12Co 涂层无明显的层状结构,孔隙率更低,显微组织结构更为致密,涂层中的 WC 颗粒更为细小,分布更加均匀。这说明在喷涂过程中纳米结构 WC-12Co 粒子到达基体时已具有很高的动能和热焓值,对基体的撞击作用强,因而获得了充分的变形,产生了结构致密的涂层。在上述 3 种不同结构的 WC-12Co 涂层中,纳米结构的 WC-

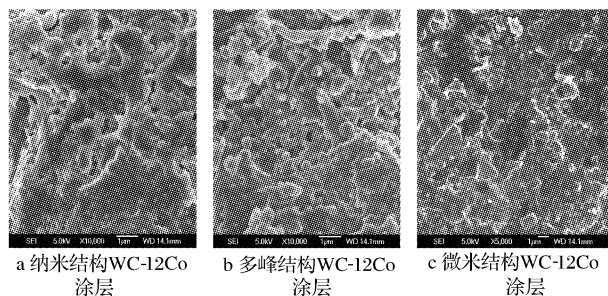


图4 WC-12Co涂层的表面形貌
Figure 4 Surface micrographs of WC-12Co coatings

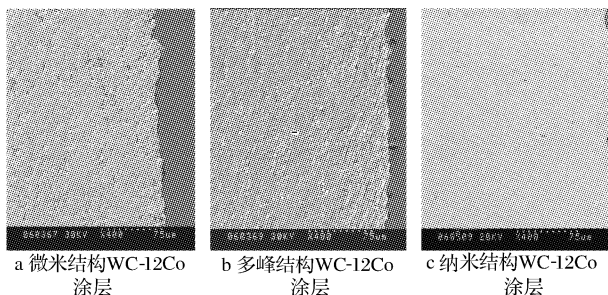


图5 WC-12Co涂层的显微组织结构

Figure 5 Cross-sectional micrographs of WC-12Co coatings

12Co涂层孔隙率最低,组织最细小,这主要是纳米结构粉末熔化程度高所致。

2.3 WC-12Co粉末及涂层的相结构

微米结构、多峰结构及纳米结构 WC-12Co粉末及其超音速火焰喷涂层的X射线衍射图谱如图6所示。对纳米结构、多峰结构及普通结构 WC-12Co粉末的分析表明:它们的XRD衍射曲线(见图6)是相同的,由单纯的WC和Co组成。从图6中还可以看出:N1、M1及C1涂层的相组成存在很大的差别,在C1涂层中,相的组成基本上与原来的粉末相同,主要由WC和Co组成,只有微量的 W_2C 及 Co_6W_6C 相存在,这说明在HVOF喷涂过程中,C1中的WC颗粒未发生明显的分解。在M1和N1涂层中,涂层不仅存在喷涂粉末中的WC及Co相,同时出现了较强的 W_2C 、W及 Co_6W_6C 相的衍射峰,它们都是在HVOF喷涂过程中产生的。同时,在 2θ 为 $35^\circ \sim 48^\circ$ 的范围内出现了漫散射峰,这说明在M1和N1涂层中生成了Co-W-C非晶态合金组织。图6中M1和N1涂层的XRD衍射图谱结果也表明:虽然M1和N1粉末在喷涂过程中都发生了典型的氧化脱碳,但纳米结构WC-12Co粉末的脱碳现象更为严重,W相的峰值强度更大。这说明在HVOF喷涂过程中,随着WC颗粒尺寸的减小和数量的增加,由于细小WC颗粒与火焰的接触面积增大,温度更高,熔化更充分,因此脱碳更为严重。

由XRD分析可知,纳米结构粉末在喷涂过程中更容易发生氧化失碳,可以认为在喷涂工艺接近的前提下,粉末本身结构在很大程度上影响了涂层的结构。热喷涂过程中,WC的分解一般是通过热分解和氧化脱碳造成的,WC的热分解一般发生在 $1400 \sim 1800^\circ C$,可按下式进行:

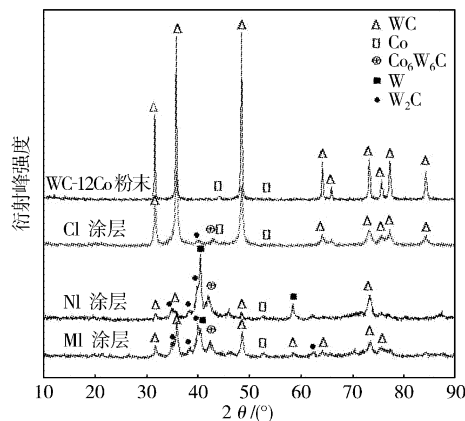
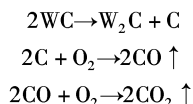
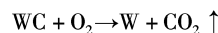


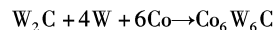
图6 WC-12Co粉末及涂层X射线衍射图谱

Figure 6 XRD patterns of WC-12Co powder and coatings

WC热分解将生成 W_2C ,而仅靠热作用,WC不发生进一步的分解。因此,涂层中金属钨的生成,可以认为是WC与氧气作用所致,即:



由WC热分解及氧化产生的 W_2C 、W及与粉末中的Co进一步作用生成了 Co_6W_6C ,即:



HVOF最高温度为 $3000^\circ C$ 左右,粒子在焰流中受热的时间约为 $1/1000s$ 。在此条件下,纳米结构粉末中WC仍然失碳严重,可见要尽量减少WC的氧化,一方面要从粉末结构入手,探讨新工艺使粘结相Co更好地包覆硬质相WC,另一方面要进一步通过试验优化喷涂参数,将WC的氧化失碳降到最低。

3 结论

通过研究可得出以下结论:

- 1) 采用超音速火焰喷涂可制备结构致密的纳米结构WC-12Co涂层。随着纳米结构WC-12Co粉末中WC颗粒尺寸的减小及数量的增加,涂层的致密度提高。
- 2) 虽然HVOF制备的微米结构WC-12Co涂层中WC基本上没有产生氧化脱碳,但是在多峰结构及纳米结构WC-12Co涂层中WC不同程度地产生氧化脱碳,生成 W_2C 、W及 Co_6W_6C 等物相。
- 3) 对于纳米结构WC-12Co粉末,纳米WC颗粒尺寸越小,所占比例越高,在喷涂过程中越易产生氧化脱碳。

[参考文献]

- [1] Shipway P H, McCartney D G. Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings [J]. Wear, 2005, (7-12): 820-822
- [2] Zha Bailin, Wang Hangong, Su Xunjia. Nano Structured WC-12Co Coatings Sprayed by HVO/AF [A]. Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application [C]. Düsseldorf, German: Verlag für

(下转第14页)

发现,钨样品表面的漫反射率因其表面的沉积物升高了很多;W2 样品表面保持较好而且没有沉积物,所以其表面的漫反射率保持较好,其漫反射相对较高是由于钨材料难加工,所以钨样品的初始漫反射率就较高。SS3 样品表面保持较好,所以其漫反射率也保持较低。样品 Mo3 表面漫反射率变化则很小,这从另一方面说明了样品 Mo3 表面形貌保护较好,表面发生杂质沉积或粒子溅射作用,其表面颜色是镜面反射率变化的主要原因。

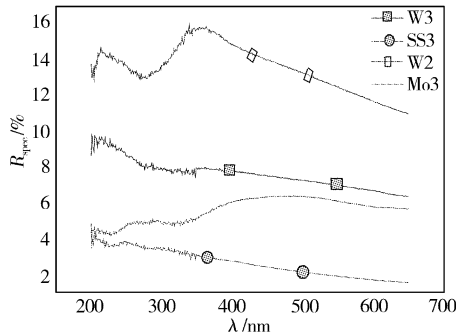


图9 南侧所有样品的漫反射率
Figure 9 The diffuse reflectivity of the specimens
located in the south area of HT-7

3 结 论

第一镜安装在装置中的不同位置,所受到的溅射作用和沉积作用不同,导致第一镜的表面特性变化各异,如本文所研究的处在低杂波与离子波恩斯坦波天线附近的第一镜,其表面形貌变化程度以及反射率下降程度都比其它区域的更大。第一镜表面形貌变化中,其表面的沉积物会引起第一镜反射率根本性的变化,而粒子的溅射只会使得第一镜的反射率整体下降,而不会引起反射率曲线的变化。

对比钼、钨、不锈钢三种材料的第一镜发现,钨材料第一镜的镜面反射率随表面形貌变化而下降,但随表面形貌变化,镜面反射率曲线变化最小,所以钨材料第一镜应该是这三者中变化

最规律的。如果钼材料第一镜表面没有发生颜色变化,那么其镜面反射率以及漫反射率都可能保持最好。不锈钢第一镜材料在各种作用下的表面形貌变化最大,镜面反射率下降得也最多,同时漫反射率变化也最大。

[参 考 文 献]

- [1] M Von Hellermann, Barnsley R, Lotte P, et al. Pilot experiments for the International Thermonuclear Experimental Reactor active beam spectroscopy diagnostic[J]. Review of Science and Instrument, 2004, 75(10): 3458-3461
- [2] Voitsenya V S, Gann V T, Gritsyna V T, et al. Overview metal mirrors' prospects in fusion reactor[J]. Plasma Physics Report, 1994, 20:217-221
- [3] Voitsenya V S, Gritsyna V I, Gritsyna V T, et al. On the influence of fusion reactor conditions on optical properties of metallic plasma-viewing mirrors[J]. Fusion Engineer and Design, 1997, 34/35: 365-368
- [4] Voitsenya V S, Bardamid A F, Gritsyna V T, et al. On the choice of material for the first mirrors of plasma diagnostic in a fusion reactor [J]. Journal of Nuclear Material, 1998, 258-263:1919-1923
- [5] Voitsenya V S, Becker M F, Bardamid A F, et al. Some problems of the material choice for the first mirrors of plasma diagnostics in a fusion reactor[J]. Review of Science and Instrument, 1999, 70(1): 790-793
- [6] Voitsenya V S, Costley A E, Bandourko B, et al. Diagnostic first mirrors for burning plasma experiments[J]. Review of Science and Instrument, 2001, 72(1): 475-482
- [7] Voitsenya V S, Bardamid A F, Bondarenko V N, et al. Some problems arising due to plasma-surface interaction for operation of the in-vessel mirrors in a fusion reactor[J]. Journal of Nuclear Material, 2001, 290-293: 336-340
- [8] Voitsenya V S. Analysis of the mechanism and source of contamination of diagnostic windows in fusion devices[J]. Journal of Nuclear Material, 1998, 258-263: 658-661

(上接第3页)

- [1] Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, 2004. 907-909
- [2] 张云乾,丁彰雄,范毅. HVOF 喷涂纳米 WC-12Co 涂层的性能研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(6):25-29
- [3] Morks M F, Shoeib M A, Brahim A L. Comparative Study of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings [A]. Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application[C]. Düsseldorf, Germany: Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, 2004. 731-734
- [4] 郭铁波,周细应,林文松,等. 纳米热喷涂技术的研究现状与展望[J]. 表面技术, 2003, 32(4):1-3
- [5] Kim J H, Baik K H, Seong B G, et al. The influence of post-treatment on the wear properties of nano-structured WC-Co coatings [A]. Thermal Spray 2005: Explore its Surfacing Potential[C]. Düsseldorf, Germany: Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, 2005. 494-497
- [6] Guilemany J M, Dosta S, Nin J, et al. Comparative study of the prop-

- erties of WC-Co nanostructured and bimodal coatings sprayed by high velocity oxy-fuel(HVOF) [A]. Thermal Spray 2005: Explore its Surfacing Potential[C]. Düsseldorf, Germany: Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, 2005. 530-534
- [7] Song X, Liu W, Cui Y, et al. Influence of WC-Co type thermal spray powder characteristics on HVOF coating properties[A]. Thermal Spray 2005: Explore its Surfacing Potential[C]. Düsseldorf, Germany: Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS-Verlag GmbH, 2005. 1105-1108
- [8] Marple B R, Lima R S. Process temperature-hardness-wear relationships for HVOF-sprayed nanostructured and conventional cermet coatings [A]. Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology[C]. Materials Park, USA: ASM International, 2003. 273-282
- [9] Bartuli C, Valente T, Cipri F, et al. A Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings [A]. Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology[C]. Materials Park, USA: ASM International, 2003. 283-289