

等离子喷涂钴包碳化钨涂层 显微结构的研究

周序科 闻立时 关 侃

(中国科学院金属研究所)

〔摘要〕 利用X—衍射、扫描电镜、透射电镜、金相等物理实验方法,研究了低压等离子和大气等离子喷涂钴包碳化钨涂层的显微组织结构,并讨论了致密化机理。

前言

早先采用无包覆的碳化钨粉末喷涂作为耐磨涂层,其硬度和结合强度都较低。这主要是在喷涂过程中,碳化钨粉末在高温等离子射流中发生了明显的氧化脱碳。后来人们采用复合工艺制粉,用钴将碳化钨包覆起来,从而大大减轻碳化钨在喷涂时的失碳,涂层的结合强度和耐磨性能因此得到显著提高。

但是在大气下的等离子喷涂仍有许多不足之处。首先,等离子焰流是紊乱的,它一离开喷嘴就从周围吸入大量空气。距喷嘴愈远,吸入的空气愈多,在100mm喷距下吸入的空气占80%以上,因此粉末、基体和周围气体在等离子体的高温下,很容易发生反应。例如喷涂碳化物时,微量的氧存在就会使碳化物失碳。在大气下喷涂,碳化钛失碳40%,碳化钨失碳50%,碳化钽失碳竟超过80%〔1〕。钴包碳化钨复合粉末虽然有钴包覆层,失碳也达37—43%〔2〕。在大气下喷涂难熔金属,氧含量较高,使涂层密度、强度和塑性显著下降。大气等离子喷涂的另一个缺点是粒子速度不够高,通常使用的等离

子喷枪的焰流,都是亚音速的,粒子速度最高为100—200m/s,涂层的结合强度和密度较低。

低压等离子喷涂设备的研制成功,为等离子喷涂开辟了一个新的应用领域。由于设备和工艺本身所具有的许多优点,使其在国内外日益受到关注。从第八至第十届国际热喷涂会议看,关于低压等离子喷涂的论文逐届增多,美国、西德、东德、瑞士、法国、波兰等国都在从事这方面的研究。最近在美国洛杉矶召开的第十二届国际冶金涂层会议情况表明,在美国和欧州,低压等离子喷涂设备飞速发展,并且有用计算机控制的高度自动化的低压喷涂设备商品出售。

低压喷涂是在真空室内进行,这不仅可以防止大气对涂层质量的有害影响,还隔离了粉尘和噪音,改善了工作环境。在低压下获得超音速的等离子焰流,大大加快了喷涂粒子的速度,使其具有很高的动能,显著提高涂层的结合强度、密度和质量,使组织结构致密。还可避免由于熔点和蒸气压不同而引起的化学成份变化。用于喷涂碳化物一类的粉末,从根本上防止了脱碳。此外,用低压等离子喷涂技术在航空、航海发动机的燃气涡

轮叶片上喷涂MCrAlY耐腐蚀涂层(M—Co, Ni)、热障涂层和耐磨涂层等也显示出很大的优越性[3—6]。这种新技术的出现把等离子涂层的性能提高到一个更高的水平。

一、实验设备和工艺参数

我所1985年研制成功、由泰兴喷焊设备厂制造的低压等离子喷涂机组如图1所示。

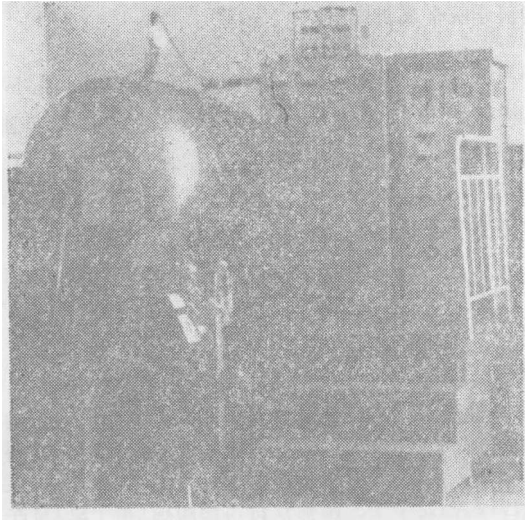


图1 低压等离子喷涂机组外貌

喷涂在一个7 M³、具有夹层水冷的真空室内进行。在真空室上开有四个观察窗口。内部装有使工件平移和旋转的机构。GP—80型等离子喷枪与真空室相连,喷涂功率可在20—80kW范围内变化。该系统配有两台功率为70L/s的机械泵。另外,为了维持工作时的平衡压力,还设有气体旁路。大气喷涂设备是我所六十年代自行设计制造的。喷涂

工艺参数见表1。

采用的粉末原料为WC88 + Co12,其成份和粒度见表2和表3。

表1 大气和低压喷涂的工艺参数

大气喷涂		低压喷涂	
工作电流	300 A	电弧功率	25 kW
工作电压	65 V	工作压力	4.7—5.3 kPa
工作气体	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2: 1.75 \text{ m}^3/\text{h} \\ \text{H}_2: 0.18 \text{ m}^3/\text{h} \end{array} \right.$	工作气体	N ₂ + H ₂
送粉气体	N ₂ : 0.3 m ³ /h	送粉气体	N ₂
喷距	100 mm	喷距	250 mm
		超音速电弧等离子焰在Ⅱ—Ⅲ马赫节	

表2 钴包碳化钨的化学成份

成份	W	Co	C _总	C _游
含量%	83.20	11.33	5.32	0.13

表3 钴包碳化物粉末的粒度分布

筛目	+250	-235+32	-320+400	-400
含量%	0.05	0.1	1.50	98

二、实验结果和分析讨论

1. 大气等离子喷涂碳化物的相变

采用x—衍射对大气喷涂钴包碳化钨涂层的相结构作分析如图2所示。涂层的相组成为: WC(主) + W₂C + α-Co + W。结果表明: 大气等离子喷涂钴包碳化钨由于氧化脱碳而发生相变生成W₂C和W。

等离子焰流的温度可高达16600℃(通常采用的喷涂温度为6000—11000℃左右)。钴

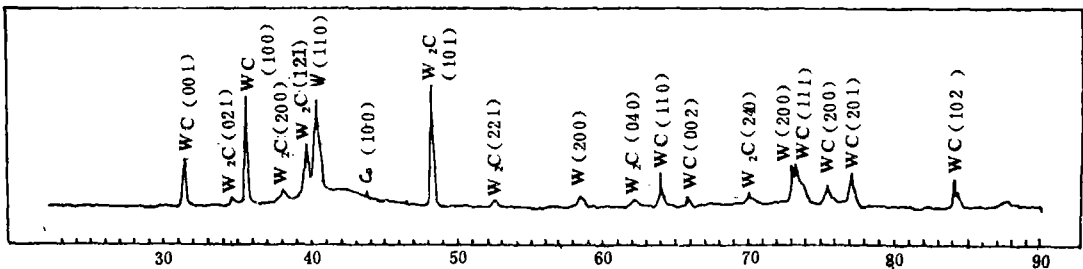
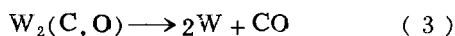
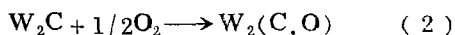
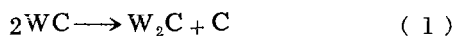


图2 大气喷涂钴包碳化钨涂层的x—衍射图

包碳化钨粉末进入高温等离子焰流后受热分解转变成 W_2C 和 C , 随即又与焰流中的空气发生氧化反应。M. E. Vinayo 等人^[7]认为整个反应按下面三个过程进行:



第一个过程是 WC 的热分解反应, 热分解温度为 $2600^\circ C$ ^[7]。由于粉末在高温等离子焰流中停留的时间很短, 加上涂层的快速冷却, WC 的分解不可能完全进行, 反应仅在颗粒的表面上进行。分解出来的 C 除一部分溶解于钴相外, 另一部分与氧反应: $2C + O_2 \longrightarrow 2CO$; 第二个过程是 W_2C 发生氧化反应后生成一个中间过渡相 $W_2(C, O)$ 。最后是 $W_2(C, O)$ 分解成 W 和 CO 。氧化脱碳, 使 WC 发生了相变, 从而得到了上述 x -衍射分析的结果。

涂层的脱碳还与等离子喷涂的功率和距离有关。碳化钨的喷涂工艺是较难掌握的, 在焓值较低的等离子焰流中, 粉末不能充分加热, 粉末熔化不好使涂层的结合强度下降。而焓值过高又会因过分加热而使 WC 发生明显分解。根据实验测定的不同功率下氩加少量氢的等离子焰中喷涂钴包碳化钨的失碳情况表明^[3]: 在 $10-22kW$ 范围内, 涂层的失碳随着功率的增加而有所下降, 但喷涂功率过高又会使涂层的质量变坏^[8]。喷涂距离的影响, 如前所述, 喷涂距离愈长, 等离子焰流中的空气含量愈多, 碳化物的氧化脱碳愈明显。由于大气喷涂所存在的这些缺点, 使得碳化钨涂层脱碳发生相变, 耐磨性能降低, 而低压喷涂正好弥补这方面的不足。

2. 低压喷涂的特点和涂层的相结构

低压下的超音速电弧等离子体具有很多特点, 不同于一般的常压等离子喷涂。首先, 超音速弧焰较长, 弧焰向外扩散, 直径加大, 也就是气流的高温区域的体积和电弧功率有直接关系, 功率加大, 弧焰就变长,

变粗; 弧长还和环境的压力和使用的气体有关, 环境压力愈低则弧焰愈长。然而, 钴包碳化钨粉末在这种低压等离子射流中, 超音速使粉末颗粒具有很大的功能, 加强了它与基体的碰撞结合作用; 弧焰增长, 增加了粉末在焰流中停留的时间, 使粉末能充分受热熔化, 提高了涂层的结合强度; 由于弧焰向外扩散, 加大喷涂功率, 也不会引起焰流的焓值过高而使 WC 过分受热分解, 保证了涂层的质量。因此, 喷涂功率和喷涂距离的选择不会象大气喷涂那样由于脱碳而受到限制。

在低压喷涂时, 由于气氛中氧含量很低, 碳化钨粉末在高温等离子焰流中受热分解出来的碳几乎全部溶解于钴相中。随着涂层的冷却碳又从钴相中析出, 重新与 W_2C 结合成 WC 。化学分析表明, 涂层的失碳率只有 5% 。 x -衍射分析也证明, 除了钴转变为高温形态的 $x-Co$ 外, WC 的结构没有发生转变(见图3)。

碳化钨的相结构和含碳量对涂层的耐磨性能有很大的影响。 WC 是六方结构, 含碳量为 $6.13wt\%$, 显微硬度是 $15876N/mm^2$; W_2C 系伪六方结构, 含碳量为 $3.16wt\%$, 显微硬度是 $29400N/mm^2$ ^[9]。在大气等离子喷涂时, 一部分 WC 转变成 W_2C , 这不仅在结晶学上有一定的取向关系, 而且结构也较类似。虽然 W_2C 比 WC 的显微硬度高得多, 但它是一个脆性相, 疲劳性能很差。在磨损过程中, 由于外力的作用, 在 W_2C-W_2C 、 $WC-WC$ 、 W_2C-WC 的晶界或相界上产生应力集中, 裂纹可能优先在 W_2C 的晶界上产生, 沿着碳化钨的晶界或相界扩展, 使碳化钨首先破坏, 并通过钴层使邻近的碳化钨产生应力集中。这样的破坏重复出现, 导致整个涂层开裂和脱落。低压喷涂避免了碳化钨氧化脱碳, 防止了 W_2C 这种脆性相的产生。因此涂层的显微脆性断裂, 裂纹的发生和扩展受到一定程度的控制, 提高了涂层的耐磨性能。

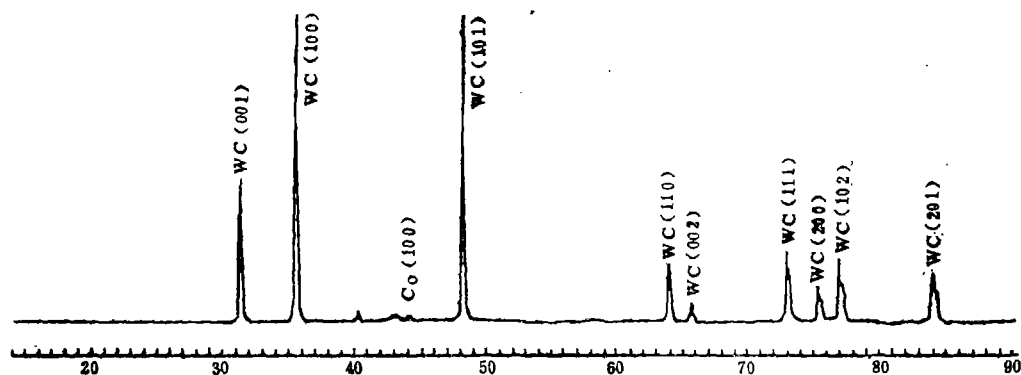
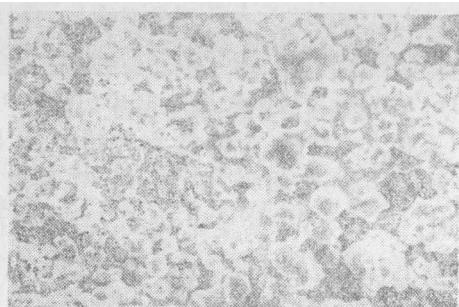


图3 低压喷涂钴包碳化钨涂层的x-衍射图

3. 涂层的表面形貌和能谱分析

采用扫描电镜观察涂层的表面形貌, 如图4所示。无论是低压还是大气喷涂, 涂层的表面都是颗粒堆积而成, 并有少量的微裂纹和孔隙, 这是所有涂层都具有的特征。钴包碳化钨涂层中产生的微裂纹主要是由于残余应力引起的, 涂层的残余应力是涂层和基体之间、涂层的各相之间的热膨胀系数差别

的结果。例如, 钴相在20—200℃温度范围, 热膨胀系数是 $12.30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 〔10〕, WC和 W_2C 在20—400℃温度范围分别为 $3.84 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $5.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 〔9〕。因此, 钴的热膨胀系数较WC约大三倍, 故在涂层冷却时, 将产生很大的拉应力(钴相的拉应力超过 $980\text{N}/\text{mm}^2$)〔11〕。裂纹的扩展沿着颗粒的间界和相界进行。

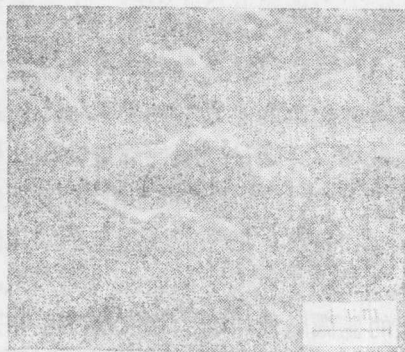


(a) 低压喷涂WC—Co涂层



(b) 大气喷涂WC—Co涂层

图4 WC—Co涂层的表面形貌×1000



(a) 低压喷涂

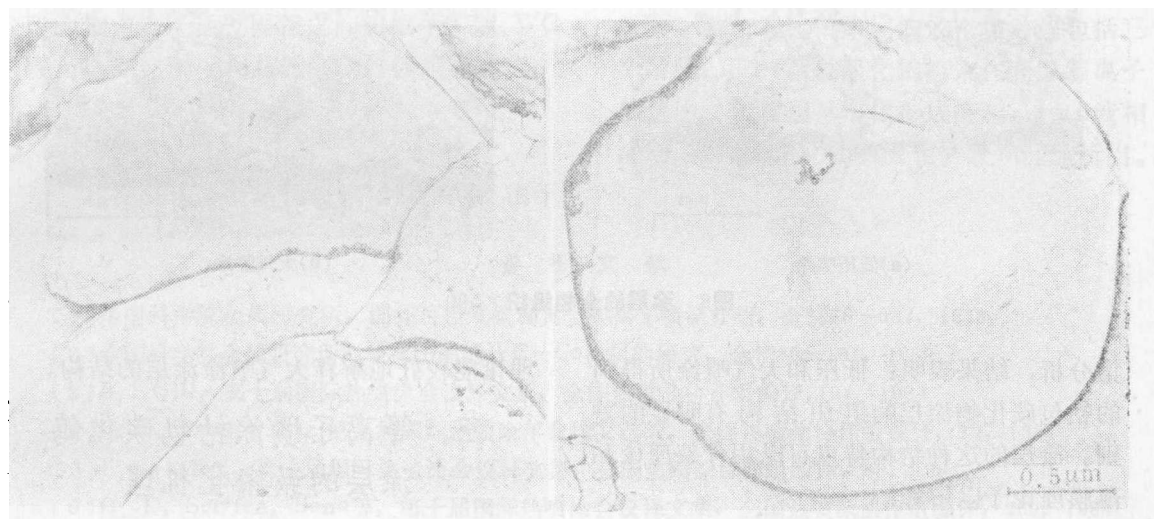


(b) 大气喷涂

图5 WC—Co涂层的表面形貌×2500

在较高的放大倍数下,可以较为细致地观察颗粒之间的结合状态,如图5所示。从图5(a)中可以看到低压喷涂的表面颗粒熔化较好,颗粒变形度大,包覆层钴沿着颗粒间界分布,残留的孔隙尺寸也较小,涂层比较致密。图5(b)是大气喷涂的表面形貌,颗粒变形度小,呈球形或椭圆形,残留的孔隙较大。这是因为在大气喷涂时,粉末飞行的速度比低压喷涂时小得多,颗粒与基体的碰撞变形作用弱。另外,大气喷涂采取的冷却措施,使温度迅速下降,液相烧结作用维持的时间很短,没有低压喷涂时充分。

为了进一步研究涂层表面颗粒之间的结合作用,利用透射电镜在更高的放大倍数下进行观察,如图6所示。在低压喷涂时,钴包碳化钨颗粒在超音速的高温等离子射流中加速,增强了它与基体碰撞和颗粒之间的结合作用。颗粒通过变形和流散,碳化钨颗粒之间除了包覆层钴相的粘结作用之外,它们之间还有明显的搭桥现象,特别是在碳化钨颗粒的尖角部分,这种连接更为突出。而大气喷涂时,碳化钨颗粒的钴包覆层还较为完整,颗粒之间的结合基本是以机械的方式和钴层的粘结作用为主。



(a)低压喷涂

(b)大气喷涂

图6 透射电镜观察颗粒间的结合形貌×8200

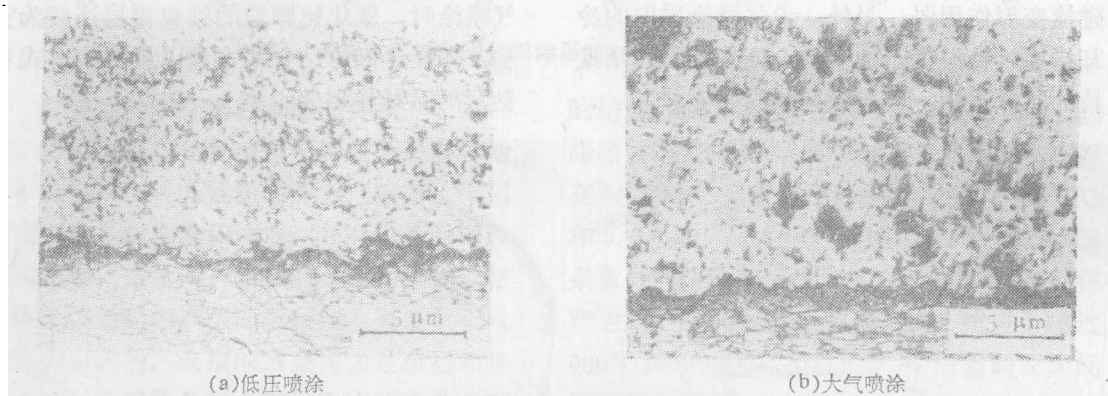
WC—Co硬质合金在真空烧结时产生钴的蒸发损失,我们对涂层的成份作了能谱分析。面扫描的结果表明,涂层中钴的含量没有减少,半定量计算钴的含量为12%,与原料中钴的含量没有差别。

另外,对颗粒之间和颗粒表面的成份也进行了分析,结果如图7所示。图7说明了颗粒之间的结合不仅有钴相的粘结作用,碳化钨颗粒间钨的扩散也很明显。图7(a)是颗粒间的能谱分析,钴的含量为40%,钨的含量为60%。图7(b)是颗粒表面的能谱分析,钴的含量为9%,钨的含量为91%。

4. 涂层的金相显微组织

等离子喷涂的碳化钨硬质合金涂层的金相组织与烧结的硬质合金大不相同,如图8所示。可以看到,涂层的金相组织不均匀,呈层状分布,多孔等。图8(a)是低压喷涂的情况,层状组织不明显,晶粒较细,沉淀析出的碳化物晶粒沿着喷涂的热流方向长大,组织结构比较致密。图8(b)是大气喷涂的金相组织。层状组织明显,晶粒较粗,孔隙较大,沉淀析出的碳化钨晶粒沿着风吹冷却的水平方向长大。

通过对涂层的表面形貌、金相观察和能



谱分析, 结果表明: 低压和大气喷涂所得到的钴包碳化物涂层的组织结构有明显的差别。涂层的这种结构特点可以用骨架理论和薄膜理论予以解释:

低压喷涂的涂层结构, 根据德国Dawihl提出的骨架理论, 认为: (1) WC—Co 硬质合金中存在着由 WC 相互联结而构成的连续骨架; (2) 硬质合金的许多特性都是因为有一个被钴相强化的、连续的和刚性的碳化钨骨架所致。从透射电镜分析的结果表明, 低压喷涂的涂层确实存在这种 WC 相互联结的骨架, 能谱分析还说明了钴相充满着 WC 骨架, 粘结而形成了一个较为致密的涂层整体。与骨架理论相反, 薄膜理论认为合金中每一个碳化物颗粒都被一层连续的钴膜所包围, 碳化物颗粒之间的结合是通过钴相的粘结作用。从实验观察的结果看到, 大气喷涂的涂层颗粒表面, 钴包覆层还比较完整, 碳化钨颗粒之间的直接结合作用很弱。因此, 薄膜

理论能较好地解释大气喷涂涂层的结构。

三、等离子喷涂钴包碳化钨涂层的致密化机理

根据钴包碳化钨涂层的结构特点及分析结果, 可为认为, 硬质合金的致密化过程可以分为三个阶段:

1. 粉末颗粒在高温等离子焰流中加热、熔化、形成雾化的粒子流而定向加速位移。粒子与等离子体及周围介质发生相互作用, 产生一系列的高温物理化学变化。粉末虽然在高温等离子焰流中停留时间很短(一般为毫秒数量级), 但其加热效果却非常显著。钴包碳化钨粉末受热以后, 首先是钴包覆层熔化, 形成液相, 随之碳化钨颗粒的表面原子受热分解, 迅速扩散到钴液当中。

2. 通过熔融粒子的碰撞变形、流散和凝固、层叠而形成涂层。液相钴渗入到碳化钨颗粒之间和孔隙当中, 并起到液相烧结的作

用。在低压喷涂时,粉末颗粒在超音速焰流中具有很高的动能,打在基体上时钴液包覆层发生飞溅和流散,使裸露出来的 WC 颗粒直接联结,通过原子的迁移和扩散,形成一个碳化钨骨架。在整个喷涂过程中,涂层的致密化是通过表面扩散、体积流动和晶界迁移来实现的。

3. 涂层在冷却过程中,通过熔解—沉淀析出, WC 晶粒沿着某些结晶学位向长大,例如低压喷涂时, WC 晶粒是沿着热流方向长大;而大气喷涂时 WC 晶粒是沿着层间方向长大,即风吹冷却的水平方向。在这个阶段的致密化是通过固相之间的原子扩散、WC 颗粒的沉淀析出和晶界移动等作用而完成。

四、结论

1. 在低压下喷涂钴包碳化钨涂层,由于

气氛中氧含量很少,涂层基本不发生脱碳,化学分析失碳率只有 5%。x—衍射分析结果表明 WC 没有发生相变。涂层具有良好的耐磨性能,这是采用低压喷涂技术的主要优点。

2. 通过对涂层表面颗粒之间的结合状态、金相组织的观察和能谱分析,证明了低压喷涂的钴包碳化钨涂层形成了一个连续联结的碳化钨骨架结构;而大气喷涂的钴包碳化钨涂层的结合主要是包覆层钴相的粘结作用,每一个碳化钨颗粒都被一层连续或断续的钴膜所包围。

3. 钴包碳化钨涂层的致密化过程包括三个阶段:(1)钴包碳化钨粉末在高温等离子焰流中,包覆层钴熔化形成液相;(2)液相流动,孔隙填充;(3)固相扩散和沉淀析出。

参 考 文 献

- (1) 中国科学院金属研究所,国外可控气氛和真空等离子喷涂介绍,金情78—032,1978.
- (2) 中国科学院金属研究所,等离子喷涂 WC—Co 涂层的研究,金情80—191,1980.
- (3) B. J. Gill, 第十届国际热喷涂会议译文集,全国热喷涂协作组编译,194,1984
- (4) Lech, Pawlowski, 第九届国际热喷涂年会论文选编,全国热喷涂协作组编译,72,1984
- (5) F. Kassibji, 第十届国际热喷涂会议译文集,全国热喷涂协作组编译,83,1984
- (6) H. -D, Setffen, Sand等,第十届国际热喷涂会议译文集,全国热喷涂协作组编译,269,1984
- (7) M. E. Vinayo, F. Kassibji, J. Vac. Sci., Technol., A3(6). No. V/Dec 2483, 1985.
- (8) J. Lammer, F. Benesovsky, Planseeberichte für Pulvermetallurgie Bd, 21 Nr Mr 218, 1973.
- (9) 难熔化合物手册,中国工业出版社,174,1963.
- (10) 苏联化学手册,科学出版社,11,1958.
- (11) 国外硬质合金,冶金工业出版社,522,1976.

MICROSTRUCTURE OF PLASMA SPRAYED WC-Co COATINGS

Zhou Xuke, Wen Lishi and Guan Kan

(Institute of Metal Research Academia Sinica)

ABSTRACT Microstructure of low pressure plasma and of air plasma sprayed WC-Co coatings was studied by means of physical experiments including X-diffraction, SEM, TEM, metallograph, etc. The densification mechanism was also discussed.