

超音速等离子喷涂 WC-17Co 涂层的工艺及性能分析

宋超群, 林铁松, 何 鹏, 李万青

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 以低成本压缩空气和丙烷作为工作气体, 采用超音速等离子喷涂制备了 WC-17Co 涂层, 研究了喷涂功率对涂层组织、孔隙率和相组成的影响, 测试了涂层的抗压性和耐磨性。结果表明, 喷涂功率显著影响粉末的熔化和脱碳程度, 功率过小时, WC 颗粒熔化程度低; 功率过大时, WC 严重脱碳生成 W_2C 甚至 W 相。喷涂功率为 65 kW 制备的涂层孔隙率最低(0.87%), 未出现严重脱碳产物钨, 涂层具有很强的抗压入变形能力, 由于高硬度 WC 颗粒的存在, 涂层的耐磨性显著提高, 其磨损量仅为基体的 15%, 磨损形式由基体的严重磨粒磨损 + 粘着磨损变为涂层的轻微磨粒磨损。

关键词: 超音速等离子喷涂; WC-17Co; 喷涂功率; 脱碳; 磨损

中图分类号: TG 174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2016)11-0035-04

0 序 言

水轮机是水力发电的重要设备。中国河流中泥沙含量高, 沙粒的冲蚀将加速水轮机叶片的磨损, 威胁水电站的安全运行。目前, 解决的主要方法是在叶片表面喷涂 WC-Co 耐磨涂层^[1,2]。常用的高效优质喷涂方法有超音速火焰喷涂 (high velocity oxygen fuel, HVOF) 和超音速等离子喷涂 (supersonic air plasma spraying, S-APS)。HVOF 需大量消耗昂贵的氧气, 生产成本很高, 而 S-APS 通常需采用昂贵的高纯 Ar, He, N_2 , H_2 等作为工作气体, 生产成本仍较高^[3]。

采用压缩空气和丙烷作为工作气体, 可显著降低 S-APS 的生产成本, 具有很好的应用前景和经济效益^[4]。但与 S-APS 常用的惰性或还原性气体相比, 压缩空气和丙烷的混合气体中氧含量高, 喷涂过程中 WC 颗粒的氧化和脱碳问题严重, 制约了该方法的应用和推广。

喷涂功率直接决定了用于射流加热的等离子弧能量, 对 WC 颗粒的温度、速度及氧化脱碳过程影响显著。研究发现, WC 颗粒的平均温度和平均速率均随喷涂功率的增加而增大^[5]; 功率过大时, WC 易严重脱碳生成大量不稳定 W_2C 相, 涂层的韧性和耐磨性将显著下降^[6]。因此, 合理控制喷涂功率是降低 WC 脱碳的一种有效方法。文中重点研究了喷涂功

率对涂层氧化脱碳和组织性能的影响。

1 试验方法

基体为 0Cr13Ni5Mo 不锈钢, 其抗空气腐蚀性好, 是水轮机叶片的常用材料。为保证涂层具有较高的韧性, 用粘结剂 Co 元素含量较高的 WC-17Co 作为喷涂粉末, 喂料尺寸为 15 ~ 45 μm , 单个 WC 颗粒尺寸约为 1 μm , 呈不规则多角状。

试验采用巴顿焊接研究所研制的 Plasma 80-PL 型 S-APS 设备, 空气和甲烷的混合比为 5:4, 混合气体流量为 0.6 m^3/h 。喷涂时, 保持喷涂距离、角度、送粉速率和涂层厚度不变, 改变电压和电流值使功率发生变化, 在前期试验的基础上采用表 1 所示工艺参数。

表 1 超音速等离子喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of supersonic plasma spraying

分组	功率 P/kW	电压 U/V	电流 I/A	距离 L/mm	角度 $\theta/(^\circ)$	涂层厚度 δ/mm	送粉速率 $v/(g \cdot min^{-1})$
a	52.8	240	220	250	90	300 ± 15	15
b	65	260	250	250	90	300 ± 15	15
c	70	280	250	250	90	300 ± 15	15
d	78.4	280	280	250	90	300 ± 15	15

用 SEM 观察涂层形貌, 在同一衬度下拍摄涂层照片, 用图像灰度法计算其孔隙率。用 XRD 和 EDX 测试涂层的相组成和元素组成。用 DUH-W201S 型动态硬度计进行压痕试验, 加载和卸载速率均为

1.2 g/s, 保持 0.02 N 最大载荷 10 s. 磨损在 CJS111A 型球-盘式干摩擦磨损试验机上进行, 磨球为 $\phi 5$ mm Si_3N_4 陶瓷, 相对滑动速率为 21 mm/s, 在 0.03 N 载荷下磨损 600 s, 每组测三个试样并取失重平均值.

2 试验结果及分析

2.1 涂层的微观组织和孔隙率

图 1 为不同喷涂功率制备涂层的表面形貌. 功率为 52.8 kW 时, 图 1a 中可观察到大量多角状的颗粒, 说明该功率不足以使 WC 颗粒大量熔化, 未熔颗粒仍保持原始形状. 功率增至 65 kW 时, 图 1b 中涂层的表面平整度增加, 这是由于颗粒温度和速度增加提高了熔滴的扁平化程度; 涂层表面颗粒呈小球状, 无多角状颗粒, 说明该功率下已不存在完全未熔的 WC 原始颗粒. 功率为 70 kW 时, 图 1c 中涂层表面出现少量球状、杆状或水滴状的大颗粒, 这些大颗粒是熔滴撞击涂层表面产生飞溅并凝固而成的, 其出现表明该功率已略高. 功率增至 78.4 kW 时, 图 1d 中大颗粒尺寸明显增加, 呈粗大长条状, 说明该功率产热已过大, 颗粒将在过高温度下形成大熔滴, 高速撞击涂层表面后形成大飞溅.

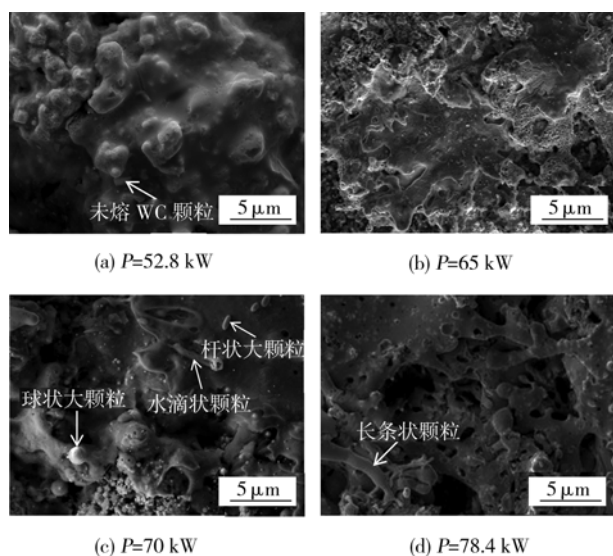


图 1 不同喷涂功率制备 WC-Co 涂层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of WC-Co coatings with different spraying powers

图 2 为涂层在横截面上的组织. 采用 MATLAB 软件计算可得, 图 2 中涂层的孔隙率 n 分别为 2.96%、0.87%、2.05% 和 3.63%.

喷涂功率为 52.8 kW 时, 涂层内存在大量未熔化的 WC 原始颗粒, 这些颗粒层间搭接时会形成间

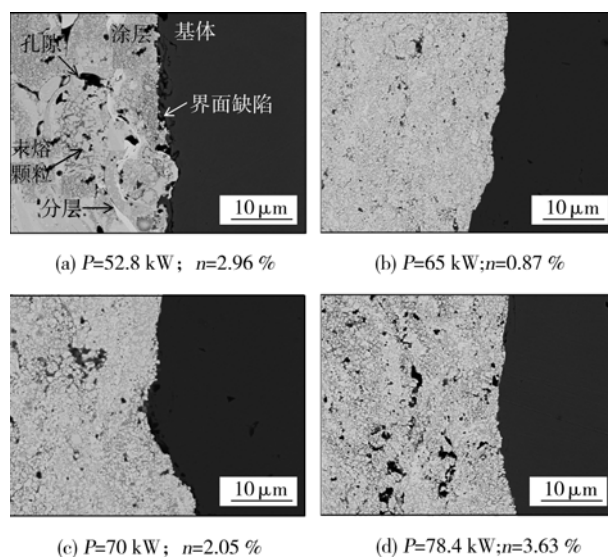


图 2 不同喷涂功率制备 WC-Co 涂层的横截面形貌

Fig. 2 Cross-section microstructure of WC-Co coatings with different spraying powers

隙或孔洞, 导致涂层的孔隙率很高, 出现图 2a 所示的分层现象, 涂层与基体的结合较差. 78.4 kW 对应的涂层孔隙率最高, 这是由于功率过大导致颗粒的温度和速度过高, 加剧了扁平化过程中熔滴的飞溅和颗粒的反弹, 产生的粗大长条状颗粒很难被后续的熔滴包裹覆盖, 其周围也难以被完全填充, 从而形成大孔隙. 70 kW 时, 涂层内因飞溅产生的大颗粒相对较少, 且尺寸相对较小, 故孔隙率相对较低. 65 kW 时, WC 颗粒熔化完全, 且颗粒的温度和速度在合适范围内, 使熔滴扁平化程度高但不产生飞溅, 细小颗粒容易被后续熔滴包裹, 因此该涂层的孔隙率最低.

2.2 涂层的相组成

对涂层表面进行 XRD 测试, 图 3 为测试结果. 喷涂功率为 52.8 kW 和 65 kW 时, 制备的涂层中除了 WC 相和钴相外, 还出现了 W_2C 相, 由于生成相的尺寸较小及含量较少, 衍射峰并不明显. W_2C 相的出现说明在这两种功率下 WC 颗粒均已发生了氧化和分解反应 ($2\text{WC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{W}_2\text{C} + \text{CO}_2$; $2\text{WC} \rightarrow \text{W}_2\text{C} + \text{C}$), 生成 W_2C 相^[7]. 在偏小的功率 (52.8 kW) 下涂层中仍出现了脱碳现象, 说明喷涂过程中氧化脱碳是难以避免的.

当功率增至 70 kW 时, 涂层的相组成未变化, 但 WC 衍射峰的相对强度明显下降, 意味着 WC 颗粒在涂层中的相对含量降低, 发生脱碳的 WC 颗粒比例明显增加. 当功率为 78.4 kW 时, XRD 曲线中出现了 W 的衍射峰. W 是 W_2C 相进一步脱碳后的产物, W 的出现说明该功率下涂层已发生了更严重的

脱碳反应($2W_2C + O_2 \rightarrow 4W + 2CO$).

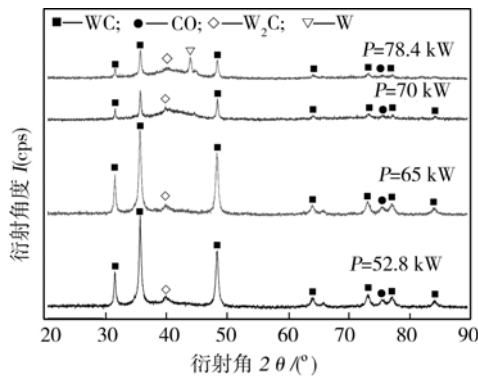


图3 不同喷涂功率制备 WC-Co 涂层的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of WC-Co coatings with different spraying powers

用背散射电子像(back scattered electron image, BSEI)进一步观察 78.4 kW 对应的涂层,其 BSEI 照片见图 4. 图中涂层内存在 a,b,c 三种不同衬度的颗粒,其中 a 最亮,c 最暗;此外,涂层中还存在 D,E 两种不同衬度的区域,层状交错分布,其中 D 相对较亮.

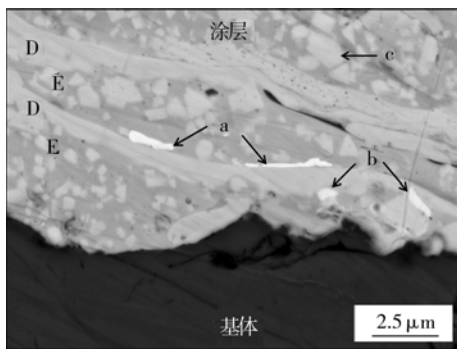


图4 WC-Co 涂层(78.4 kW)的背散射电子像

Fig. 4 BSEI of WC-Co coating (78.4 kW)

表 2 为 a,b,c 颗粒和 D,E 组织的 EDX 点成分. 根据背散射成像原理(原子序数与图像衬度关系)和 W 元素质量分数,可推断出:颗粒 a 为 W,b 为 W_2C ,c 为 WC. 结合 WC-Co 相图可知,D,E 均为熔滴凝固后形成的 WC + γ 组织,其中 γ 相为碳、钨元素在 Co 中的固溶体;与组织 E 相比,D 中 WC 含量更高、Co 含量更低.

图 4 中, W_2C 和 W 颗粒均分布在 WC + γ 组织的外边缘上. 这是由于喷涂过程中该位置与空气直接接触,该处的 WC 颗粒更容易被氧化并发生严重的脱碳反应,生成 W_2C 甚至 W 颗粒.

表 2 EDX 测试结果

Table 2 EDX results(质量分数 %)

元素	a	b	c	D	E
C	2.69	5.09	6.68	2.07	2.63
W	93.86	86.98	83.01	84.11	79.60
Co	3.45	7.93	10.31	13.82	17.77

2.3 涂层的压痕试验

图 5 为基体和 65 kW 涂层中靠近基体、中间位置、靠近表面区域的压痕曲线. 曲线中,保载后的最大压入深度 h_{max} 越小,或卸载后的残留压痕深度 h_f 越小,材料的抗压入变形能力越强.

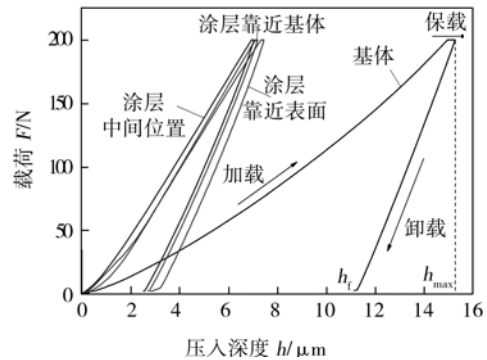


图5 基体和 WC-Co 涂层(65 kW)的压痕测试曲线

Fig. 5 Load-depth curve of base metal and WC-Co coating (65 kW)

基体和涂层三个区域的 h_{max} 分别为 15.25 μm 和 7.03 ~ 7.44 μm , h_f 分别为 11.06 μm 和 2.52 ~ 2.89 μm . 与基体相比,涂层具有更强的抗压入变形能力,说明 WC 颗粒的存在显著提高了基体的表面硬度;涂层三个区域的压痕曲线偏差很小,说明涂层在厚度方向均匀性好,整个涂层具有良好的致密性.

2.4 涂层的磨损试验

在干滑动摩擦磨损试验机上,对基体和 65 kW 涂层的试样各磨损 600 s,磨损后的平均失重分别为 135.2 mg 和 20.1 mg,基体的平均磨损量约为涂层的 6.7 倍,说明涂层的耐磨性能远高于基体.

图 6 为基体和 65 kW 涂层磨损表面的形貌. 在图 6a 所示的基体磨损面上,可以观察到大面积的剥落坑、犁沟和大磨屑,犁沟宽而深,剥落坑内存在很多细小磨屑,一些区域还出现了焊合点,说明基体发生了严重的磨粒磨损和粘着磨损.

磨损过程中,涂层表面相对较软的含 Co 固溶体最先被切削成磨屑,使 WC 颗粒在磨损面上凸出,磨损形式变为三体磨粒磨损;由于含 Co 磨屑韧性较好,其出现在磨损面上或填充到颗粒之间时,可有效

降低接触面的摩擦系数,减小磨损程度^[8]。对比图 6b 和图 1b 可发现,磨损前后涂层的表面形貌未发生明显改变,磨损面上也未观察到剥落坑或焊合点,且磨损量相对较小,说明涂层的磨损主要为轻微的磨粒磨损,未发生粘着磨损。

基体表面喷涂 WC-Co 涂层后耐磨性能显著提高的原因是:WC 颗粒具有很高的硬度,作为硬质点存在于涂层表面时,可使表面层具有很高的硬度和抗压入变形能力,磨损过程中磨球难以压入涂层进行磨削,而涂层的低孔隙率和组织致密性则进一步提高了其抗磨损能力。

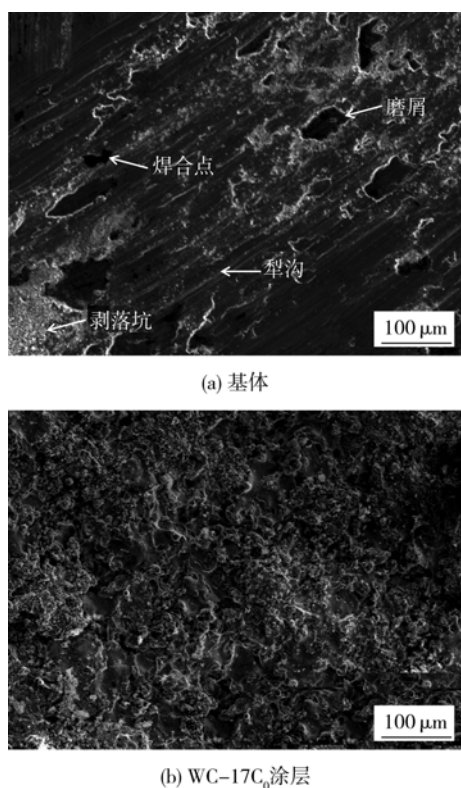


图 6 基体和 WC-Co 涂层(65 kW)的磨损表面形貌
Fig. 6 Wear morphology of base metal and WC-Co coating (65 kW)

3 结 论

(1) 采用不同喷涂功率制备了超音速等离子喷涂 WC-17Co 涂层;随功率增加,涂层的孔隙率先减小后增大;当功率为 65 kW 时,涂层的孔隙率最小,组织最致密。

(2) 喷涂过程的脱碳反应是难以避免的;当喷涂功率过大时,涂层会发生严重脱碳反应,生成 W_2C 甚至 W 颗粒。

(3) WC-17Co 涂层(65 kW)的 h_{max} 和 h_f 分别约为基体的 50% 和 25%,基体表面喷涂 WC-Co 颗粒

可显著提高其表面硬度及抗压性。

(4) 相同条件下基体的磨损量是 WC-17Co 涂层(65 kW)的 6.7 倍;磨损形式由基体的严重磨粒磨损+粘着磨损变为涂层的轻微磨粒磨损;涂层表面高硬度 WC 颗粒的存在使其具有良好的耐磨性能。

参考文献:

- [1] 张 阁,周香林,张济山,等. 水轮机过流部件用高耐磨耐蚀涂层制备技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 4-7,10.
Zhang Ge, Zhou Xianglin, Zhang Jishan, *et al.* Synthesis of high wear and corrosion resistance coating for hydraulic turbine transition parts[J]. Surface Technology, 2004, 33(1): 4-7,10.
- [2] 丁彰雄,万文晨,赵 辉,等. 热喷涂 WC-Co 复合涂层的研究现状及展望[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(2): 1-5,15.
Ding Zhangxiong, Wan Wenchen, Zhao Hui, *et al.* Research progress and prospect of WC-Co composite coatings prepared by thermal spraying[J]. Thermal Spray Technology, 2012, 4(2): 1-5, 15.
- [3] 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.
Han Zhihai, Xu Binshi, Wang Haijun, *et al.* Analysis of microstructure of WC-12Co coatings prepared by the three kinds of supersonic thermal spraying processes[J]. China Surface Engineering, 2005, 18(3): 23-27.
- [4] 欧 献,邓畅光,王日初,等. 超音速等离子喷涂工艺参数对 Cr_2O_3 涂层硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 81-85, 102.
Ou Xian, Deng Changguang, Wang Richu, *et al.* Influences of the supersonic plasma spraying process on the hardness properties of Cr_2O_3 coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 81-85, 102.
- [5] 鲍君峰,于月光,刘海飞. 超音速等离子喷涂 WC/Co 涂层的工艺优化[J]. 有色金属, 2006, 58(2): 22-25.
Bao Junfeng, Yu Yueguang, Liu Haifei. Optimization of supersonic plasma spraying technology for WC/Co coatings preparation[J]. Nonferrous Metals, 2006, 58(2): 22-25.
- [6] 陈 泉,王洪涛,纪岗昌,等. 不同尺度碳化物粉末冷喷涂沉积 WC-17% Co 涂层的组织及性能[J]. 焊接学报, 2013, 34(7): 38-42.
Chen Xiao, Wang Hongtao, Ji Gangchang, *et al.* Microstructure and properties of WC-17% Co coating by cold spraying deposition with carbide powder at different scales[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(7): 38-42.
- [7] De Villiers Lovelock HL. 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.
- [8] Girolamo GD, Marra F, Pilloni L, *et al.* Microstructure and wear behavior of plasma-sprayed nanostructured WC-Co coatings[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013, 10(1): 60-71.

作者简介:宋超群,男,1988 年出生,博士研究生. 主要从事热喷涂和激光焊接方面的研究. Email: songchaoqun123@126.com

通讯作者:何 鹏,男,教授. Email: hepeng@hit.edu.cn