

高速火焰喷涂 WC-Co 飞行粒子与涂层的物相分析

杨延坤^{1,2}, 于月光^{1,2}, 高峰^{1,2}, 鲍君峰^{1,3}, 吴超^{1,2}

(1. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室, 北京 102206;
3. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 本文用高速火焰喷涂方法 (HVOF) 对 WC-Co 粉末进行喷涂, 采用水冷法对喷涂中的飞行粒子进行收集, 并以 45# 钢为基体制备了相应涂层。采用聚焦离子束 (FIB) 切割的方法, 分别制备了粉末、飞行粒子和涂层的薄片状透射电镜样品。采用能谱检测了样品中各元素的分布情况, 选区电子衍射法鉴定了样品中的物相。结果表明, W 和 C 元素在喷涂过程中向 Co 基体中扩散, 在冷却过程中与 Co 形成非晶相。η 相在 WC 颗粒的边缘形成。

关键词: WC-Co; 高速火焰喷涂; 飞行粒子; 涂层; η 相; 失碳

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)03-0006-06

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.01.006

Study on Phase Distribution of WC-Co Flying particles and Coatings during HVOF

Yankun Yang, Yueguang Yu, Feng Gao, Junfeng Bao, Chao Wu

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. Beijing key laboratory of special coating materials and technology, Beijing 102206;
3. Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract: In this paper, WC-Co powder was sprayed by the HVOF. In-flight particles were collected by water-cooling method, and the corresponding coating was prepared using 45# steel as the substrate. Using focused ion beam (FIB) cutting methods, thin-film TEM samples of powder, in-flight particles and coatings were prepared. The distribution of each element in the samples were detected by energy spectrum, and the phase in the samples were identified by selective electron diffraction. The results show that the W and C elements diffuse into the Co matrix during the spraying process and form an amorphous phase with Co during the cooling process. η phase forms at the edges of WC particles.

Keywords: WC-Co; HVOF; Flying particles; Coatings; η phase; Decarburization

0 引言

在高速火焰喷涂制备 WC-Co 涂层的过程中, 高温和氧气的存在会造成失碳^[1,2]。失碳导致 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等三元相的生成, 会降低涂层

的硬度和耐磨性^[3,4]。有关高速火焰喷涂 WC-Co 涂层过程中各种物相的形成机制已有大量研究^[5-7]。各相的形成与 WC 在喷涂中向 Co 粘结相中的扩散过程是密切相关的。以往的研究主要针对制备的涂层进行物相分析^[8-9], 较少涉及 WC-Co 粒

第一作者: 杨延坤 (1995-), 男, 硕士研究生, E-mail: 1049341039@qq.com。

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0306100)。

子在飞行过程中的物相变化。本文采用水冷法收集飞行过程中的喷涂粒子，对 WC-Co 飞行粒子的物相以及涂层中物相的相对位置进行研究，为进一步研究高速火焰喷涂 WC-Co 的三元相生成情况提供了依据。

1 实验情况

本实验采用了北矿新材料科技有限公司生产的 WC-12Co 粉末，该粉末采用喷雾干燥法制备。如图 1 所示，该粉末为近球形，粒度范围为 15~45 μm 。

喷涂设备为 JP-8000 型高速火焰喷涂设备，该设备以航空煤油为燃料，氧气为助燃气体，氮气为送粉载气。喷涂中工艺参数为：煤油 6.0L/h，氧气 2000L/min，喷涂距离 360mm，载气流量 7.5L/min，送粉量 70g/min。

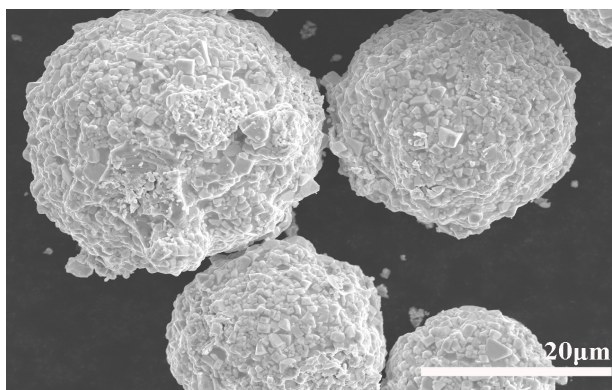


图 1 WC-12Co 粉末形貌
Fig.1 WC-12Co powder morphology

选择 45# 钢材质的圆片作为基体，尺寸为 $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。在进行喷涂前，首先以无水乙醇对基体进行清洗，再用 60 目的白刚玉砂 (Al_2O_3) 对涂层基体进行喷砂粗化处理，并在喷砂工艺后以压缩空气对基体表面进行吹扫。

使用盛装去离子水的不锈钢容器放于喷枪下方，对喷涂的粒子进行收集。喷涂一段时间后停止，等待其中的喷涂粒子沉淀后进行收集。对收集到的粒子进行烘干处理，获得飞行粒子。在制备涂层与收集飞行粒子的实验中，采用相同的工艺参数。

本实验中采用聚焦离子束切割 (FIB) 的方法，制备薄片状透射电镜样品，这种方法对样品组织损伤小且精度高。采用 JEOL JEM-1010 型透射电子显微镜对涂层样品的薄区进行组织结构的观察分析，对样品中各元素分布情况进行检测，并以选区电子衍射模式 (SAED) 鉴定涂层中物相结构。

2 结果与讨论

图 2(a) 为 WC-Co 原始粉末截面形貌图，图 2(b) 和图 2(c) 分别为图 2(a) 中红框内区域 Co 元素和 W 元素分布图。可以看出，WC-Co 粉末中存在两种衬度不同的区域，分别为 WC 颗粒和 Co 粘结相。原始粉末中存在大量棱角分明的 WC 颗粒，Co 分布在 WC 颗粒的间隙中。从元素分布情况可以看出，W 和 Co 元素均未发生扩散，WC 和 Co 之间仅存在物理结合。

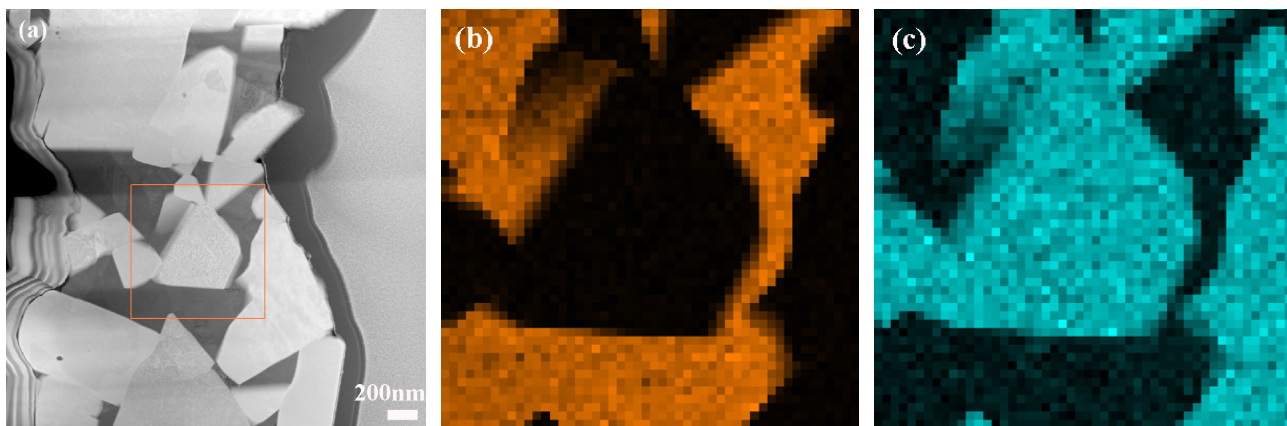


图 2 粉末截面形貌图与元素分布图：(a) 粉末截面形貌图；(b) Co 元素分布图；(c) W 元素分布图
Fig.2 Cross section morphology and element distribution of powder: (a) cross section morphology of powder; (b) Co element distribution; (c) W element distribution

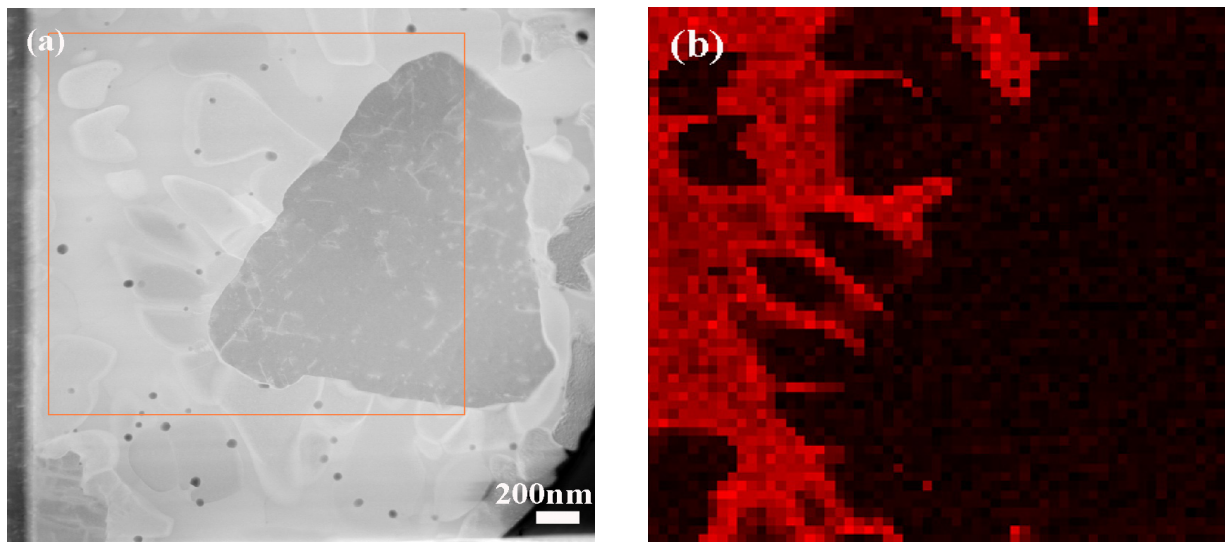


图 3 飞行粒子形貌图与元素分布图：(a) 飞行粒子形貌图；(b) Co 元素分布图
 Fig.3 Morphology and element distribution of water-cooled particles: (a) Morphology of water-cooled particles; (b) Co element distribution

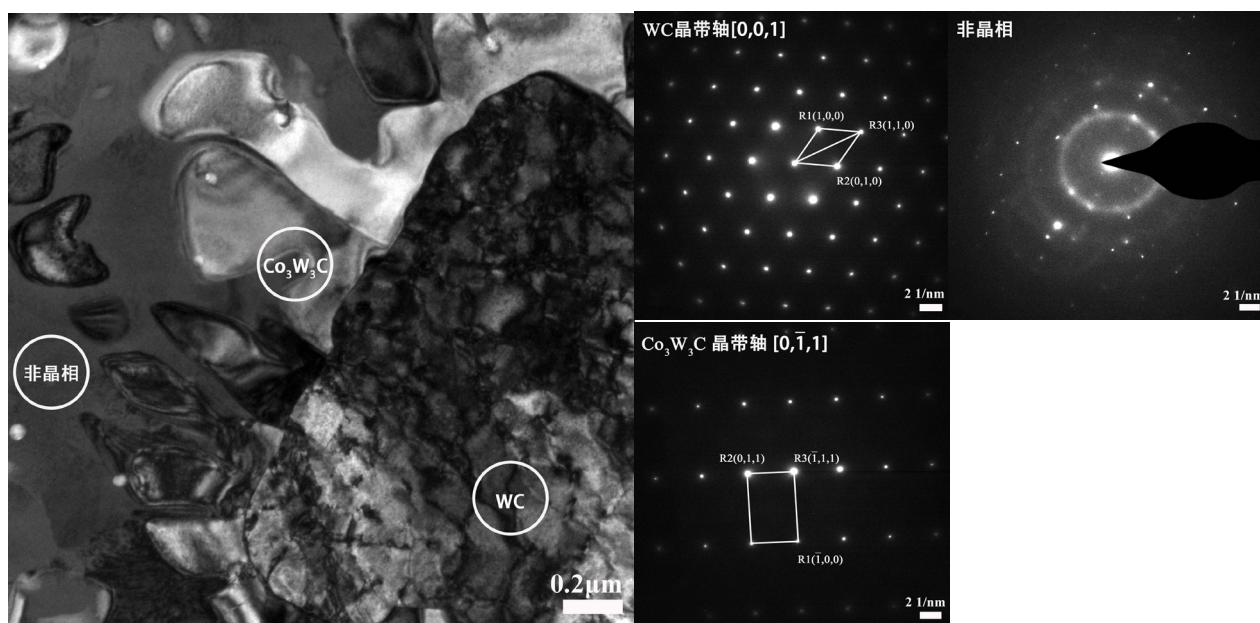


图 4 飞行粒子样品选区衍射光斑
 Fig.4 Selective diffraction spot of water-cooled particles

图 3(a) 为 WC-Co 的飞行粒子形貌图，图 3(b) 为 Co 元素分布图。在喷涂过程中，W 和 C 扩散至 Co 粘结相中形成 Co 基固溶体相 (γ 相)，飞

行粒子中主要物相为 WC 相和 γ 相^[2,11]。结合元素分布情况可以看出，图 3(a) 中衬度较深的部分是 WC。从图 3(b) 可以看出，WC 相和 γ 相边界

呈针状。这是因为在冷却过程中, W 和 C 在 Co 中的固溶度降低, 导致部分区域析出 WC, 由于飞行粒子降温速度大, 析出的 WC 呈现枝晶的状态。

图 4 为 WC-Co 飞行粒子的选区衍射光斑, 从标定结果可以看出, WC 颗粒内部区域为 WC 相, Co 粘结相中呈现非晶相, 这是 W, C 元素固溶进入 Co 中, 在快速冷却时形成的非晶态 γ 相。对针状 WC 边缘进行衍射光斑标定, 得出该位置存在 η 相 ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等相)。从图 3(a) 中对应的位置可以看出, 针状 WC 的边缘位置存在衬度不同于 γ 相和 WC 相的部分。由于 η 相中存在

Co 元素, 结合 Co 元素分布情况, 可以判断衬度不同的部分是 η 相。

图 5(a) 为 WC-Co 涂层的形貌图, 图 5(b) 和图 5(c) 分别为 Co 元素和 W 元素分布图。从图 5(b) 和图 5(c) 中可以看出, Co 元素只分布在 Co 基固溶体中, W 存在于 WC 和 Co 基固溶体两相中, 在 WC 中的浓度高于在 Co 基固溶体中浓度。涂层中 WC 颗粒与 Co 基固溶体间的界面更加平整, WC 颗粒没有原始粉末中的明显棱角, 也没有飞行粒子中的针状结构。这是因为 WC 颗粒在喷涂中发生了扩散, 但相比于飞行粒子, 涂层的冷却速度更慢, WC 不再以枝晶方式析出。

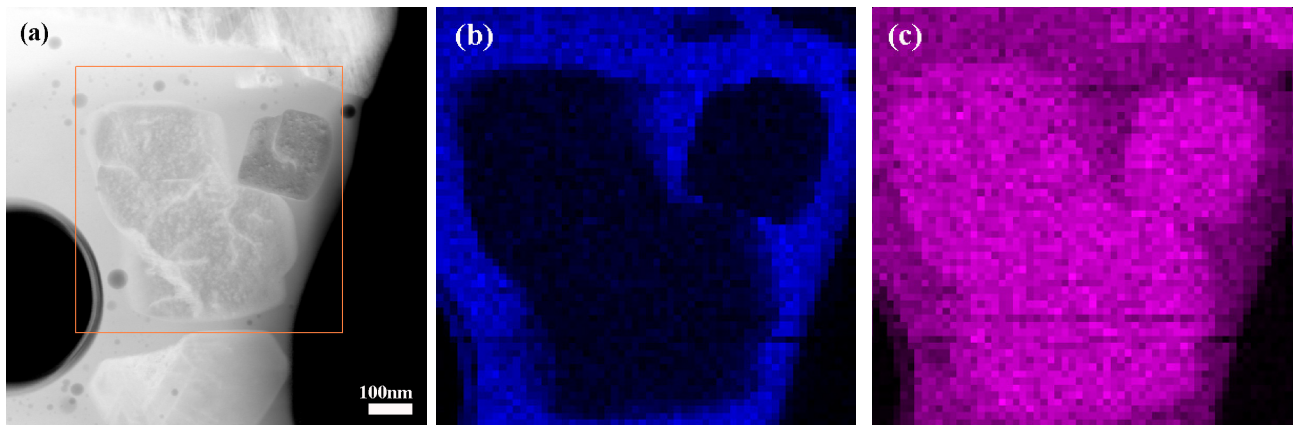


图 5 涂层形貌图与元素分布图: (a) 涂层形貌图; (b) Co 元素分布图; (c) W 元素分布图

Fig.5 Coating morphology and element distribution: (a) Coating morphology, (b) Co element distribution; (c) W element distribution

图 6 为 WC-Co 涂层的选区衍射光斑, 可以看出, WC 颗粒内部位置为 WC 相, 在 WC 颗粒的边缘可以检测出 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相, γ 相仍然呈非晶相。在图 5(a) 的 WC 颗粒边缘, 可以发现与 γ 相衬度明显不同的低衬度区域, 此区域为 η 相。与图 3(a) 相比, 飞行粒子中 η 相主要分布在针状 WC 边缘, 而涂层中 η 相分布在整个 WC 颗粒边缘。

图 7 为 WC-Co 的伪二元相图, 图 8 为 W-C-Co 在 1150 的三元相图。从图 7 中可以看出, 当 WC 固溶入 Co 中时, 其最大溶解度在 30~50%。在喷涂中会发生失碳, 由图 8 可知, C 含量略有降低时析出 WC 和 γ 相, C 含量进一步降低还会析出 η 相。由于高速火焰喷涂中失碳轻微^[12,13],

此时 W/C 比例略大于 1, 相图中对应的情况偏离 WC-Co 线, 如图 8 中红线所示。由三元相图可知, 当 WC 含量在 30~50% 这一区间时, W 和 C 含量较高时更容易生成 η 相, 含量较低时则只生成 γ 相和 WC。在飞行粒子和涂层中, 由于冷却速度较快, 无法充分进行扩散, 基体中 W 和 C 浓度不均匀。在 WC 颗粒边缘区域 W 和 C 浓度更高, 因此更容易生成 η 相。而飞行粒子降温速度快于涂层, Co 基固溶体中 W 和 C 的浓度也更低, 只能在部分边缘区域生成了 η 相。

通过以上结果与分析, 可知 WC-Co 体系在形成涂层时的相生成过程。在喷涂过程中, Co 粘结相熔化, W 和 C 固溶进入 Co 粘结相中。在冷却

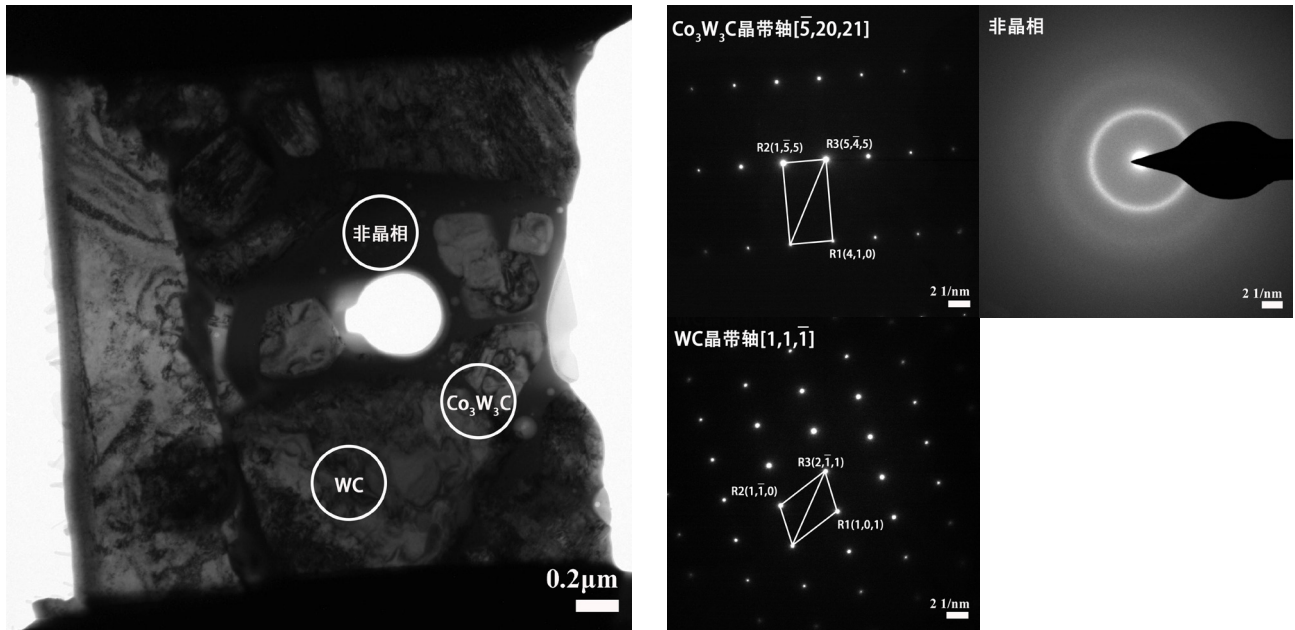


图 6 涂层样品选区衍射光斑
Fig.6 Selective diffraction spot of coating

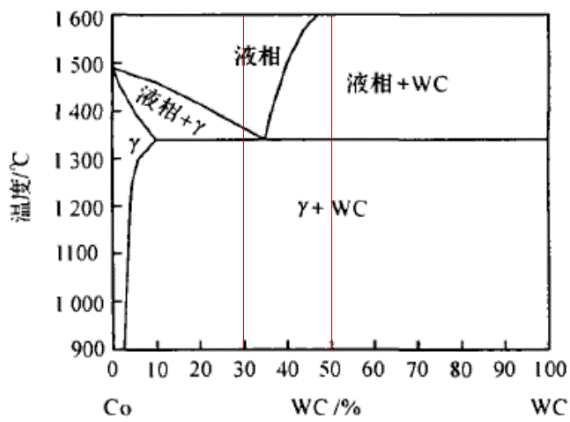


图 7 WC-Co 伪二元相图^[10]
Fig.7 WC-Co pseudo binary phase diagram

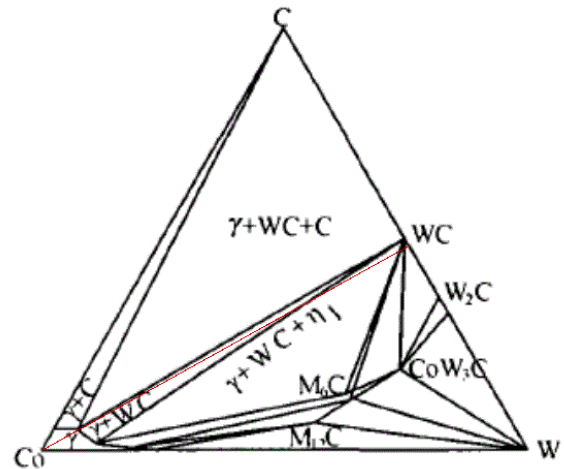


图 8 1150 下 C-W-Co 三元合金等温截面状态图
Fig.8 Isothermal section state diagram of C-W-Co ternary alloy at 1150

过程中，飞行粒子冷却速度大，形成枝晶 WC。而在涂层中，冷却速度较慢，形成边界平整的 WC 相。由于发生了失碳，W/C 比例大于 1，无法完全生成 WC。在靠近 WC 相的位置，W 和 C 的浓度都较高，根据三元相图，此时生成的相是 WC， γ 相（Co 基固溶体相）和 η 相（ $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ， $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等相）。而在远离 WC 相的位置，W 和

C 浓度较低，生成的是 WC 和 γ 相，在 W 和 C 浓度更低的位置，只有 γ 相生成。由于本实验使用高速火焰喷涂，失碳较少，W/C 的比例接近与 1，只产生非常少的 η 相。其中析出的 WC 沿着原有的 WC 相生长，原本的 Co 粘结相生成 γ 相，少量的 η 相则生长在 WC 相边界。

3 结论

(1) 在高速火焰喷涂过程中, W 和 C 元素向 Co 中渗透。飞行粒子中存在渗透形成的针状边界, 而冷却速度慢的涂层中相边界更加平整。从飞行粒子形貌分析, 可知 WC 以枝晶形式析出。

(2) 相的形成与各元素浓度相关, Co 中固溶 W 和 C 元素较多的位置形成 η 相, W 和 C 较少的位置形成 γ 相。涂层中呈现基体为非晶的 γ 相, η 相沿 WC 颗粒边缘生长的物相分布情况。

从实验中可以看出, 相的生成情况与扩散有关。高速火焰喷涂中, 影响元素扩散情况的因素较多。喷涂功率, 喷涂距离, 喷涂气氛等因素都对元素扩散情况有影响。因此, 需要对此开展进一步的研究, 以探明 WC-Co 粉末在喷涂中不同相的生成过程。

参考文献

- [1] LechPawlowski. 热喷涂科学与工程 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 45-47.
- [2] 冀国娟, 高峰, 王大锋. 碳化钨喷涂粉末在超音速火焰喷涂过程中的失碳研究 [J]. 热喷涂技术, 2018, 10(03): 45-49.
- [3] Kublii V Z, Velikanova T Y. Ordering in the carbide W_2C and phase equilibria in the tungsten-carbon system in the region of its existence[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2004, 43(11-12): 630-644.
- [4] 李长久. 超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层结构的研究 [J]. 西安交通大学学报, 1994, 28(4): 39-45.
- [5] He J, Schoenung J M. A review on nanostructured WC-Co coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(1): 72-79.
- [6] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders[J]. Acta Materialia, 2000, 48(7): 1593-1604.
- [7] Skogsmo J, Norden H. The formation of n-phase in cemented carbides during chemical vapour deposition[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992, 11(1): 49-61.
- [8] 杨雪, 叶福兴, 崔崇, 等. HVOF 喷涂亚微米级 WC-12Co 涂层的物相变化与耐磨损性能 [J]. 热喷涂技术, 2009, 1(2): 53-57.
- [9] 陈小虎. 钢材表面 HVOF 热喷涂 WC-Co 涂层的制备及其性能研究 [D]. 南京航空航天大学, 2014.
- [10] 株洲硬质合金厂. 硬质合金生产 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1974:63-65.
- [11] Zhan Q, Yu L, Ye F, et al. Quantitative evaluation of the decarburization and microstructure evolution of WC-Co during plasma spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19-20): 4068-4074.
- [12] 马宁, 程振雄, 乌焕涛, 等. 粉末结构对 HVOF 喷涂 WC-Co 涂层组织性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(12): 3219-3223.
- [13] 吴燕明, 陈小明, 周夏凉, 等. 超音速等离子与超音速火焰喷涂 WC-10Co4Cr 涂层的性能及磨损机理 [J]. 材料热处理学报, 2016, 37(10): 165-171.