

# 等离子喷涂碳化钨涂层组织与喷涂条件的关系

高阳, 史雅琴, 辛刚, 彭存达

(大连海事大学金属材料工艺研究所, 辽宁大连 116026)

**摘要:** 将粉末直接输送到低功率等离子喷枪内部阴、阳极之间, 携带粉末气体转变为等离子体, 在输入电功能 1.8~5.6kW 条件下, 利用低能等离子喷涂铸造—破碎和烧结—破碎两种碳化钨粉末, 沉积效率达到 80% 以上。同时研究了 Ar-N<sub>2</sub>、Ar-H<sub>2</sub> 两种不同等离子气体和不同等离子工艺参数下涂层的组织结构、硬度等的关系。Ar-N<sub>2</sub> 气体成分对涂层硬度的影响大于 Ar-H<sub>2</sub>。并且推荐了适合于内送粉低功率等离子喷涂金属碳化钨的工艺。

**关键词:** 等离子喷涂; 碳化钨; 电弧电压; 粉末

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1000-3738(2002)08-0025-03

## Tungsten Carbide Coatings Prepared by the Low Power Internal Injection Powder Thermal Plasma Spray

GAO Yang, SHI Ya-qin, XIN Gang, PENG Chun-da

(Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**Abstract:** The coatings of tungsten carbide metal were prepared by the low power internal injection plasma spray torch under input power of 1.8~5.6kW. The powders were directly fed to the region between the cathode and anode nozzle intake inside the plasma torch, and the carrier gases were transformed to plasma flame. The effects of the plasma gases composed of Ar-N<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub> on the phases and hardness of the coatings were investigated. The results indicated that the effect of Ar-N<sub>2</sub> on the change of hardness for the coating was greater than that of Ar-H<sub>2</sub> gas. The parameters of spraying were suggested.

**Key words:** plasma spray; tungsten carbide; arc voltage; powder

## 1 引言

金属碳化钨(WC-M, M=Co, Ni, Cr)作为表面改性材料具有良好的喷涂性和耐磨性, 被广泛应用于耐磨和耐蚀等领域。喷涂工艺参数和粉末的性能直接影响热喷涂碳化钨涂层的质量。H L de Villiers Lovelock<sup>[1]</sup>总结了钴碳化钨粉末、喷涂工艺、涂层组织之间的关系, 表明用等离子喷涂方法喷涂金属碳化钨粉末容易造成 WC 分解为 W<sub>2</sub>C 或者 W, 降低了涂层的硬度, 并且气孔率较高。特别是对于外送粉大气等离子喷涂(APS)来讲, 由于喷涂等离子功率很大, WC 的分解和脱碳倾向比较大<sup>[2]</sup>。最

近, 我们研制开发了内送粉式低功率(1.5~6kW)等离子喷涂设备<sup>[3,4]</sup>, 本工作在该设备上对喷涂金属碳化钨涂层组织与喷涂条件的关系进行了研究。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 粉末材料

用 PRAXAIR 公司的铸造—破碎 WC-12Co (WC-106) 和日本住友金属的烧结—破碎 WC-14CoCr (SWCC-8614) 两种粉末。试验前对粉末的粒度和相组成进行了测试和 X 衍射分析(XRD), 见表 1。两种粉末相比, SWCC-8614 粉末中的 W<sub>2</sub>C 相含量少, 并且粉末粒度大于铸造破碎粉末。

### 2.2 喷涂方法

图 1 低功率内送粉等离子喷涂设备的特点是, 粉末被直接输送到等离子发生的阴-阳极间, 携带粉末的气体经过阳极喷嘴转化为高温等离子体, 消除了以往粉末携带气体直接吹入等离子燃烧流中对等离子体的冷却和干扰作用。由于粉末被直接输送到等

收稿日期: 2001-06-08; 修订日期: 2001-08-28

基金项目: 交通部科技资助项目(95060221); 国家自然科学基金资助项目(50075011)

作者简介: 高阳(1958—), 男, 辽宁沈阳人, 大连海事大学教授, 博士。

表 1 喷涂用碳化钨粉末

Table 1 The powders used for plasma spray

粉末	成分	粒度	相构成	制造方法
WC-106	WC-12Co	15~45μm	WC(主要), W <sub>2</sub> C(次要), Co <sub>3</sub> W <sub>5</sub> C(少量)	铸造—破碎
SWCC-8614	87WC-14CoCr	45~80μm	WC(主要), W <sub>2</sub> C(少量), Co <sub>3</sub> W <sub>5</sub> C(少量)	烧结—破碎

离子发生的最高温度区间,粉末被迅速加热、加速,提高了等离子的利用效率。在获得同样的喷涂效率条件下,消耗电能仅为传统 APS 的 1/20~1/10。表 2 为试验的喷涂工艺参数,其中分别使用 Ar、Ar-H<sub>2</sub>、Ar-N<sub>2</sub> 作为等离子气体。虽然喷涂电功率比传统 APS 低很多,但是试验的送粉量并没有与电源功率成正比减少。



图 1 低功率等离子喷涂设备示意图

Fig. 1 The low power plasma spray system

表 2 低功率等离子喷涂金属碳化钨工艺参数

Table 2 The coatings parameters for tungsten carbide

项目	流量/l·min <sup>-1</sup>			送粉量/g·min <sup>-1</sup>	等离子电流/A	电压/V	喷涂距离/mm
	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
工艺参数	30	5~30	5~30	50	50,70,90	50,60,70	40

在氩气条件下,等离子起弧后,改变等离子电弧电流,通过调整氩气中的氮气或者氢气的流量比率,改变等离子电压。在喷砂处理后的碳钢表面,喷涂形成 0.1~0.3mm 的涂层,经镶嵌、研磨后用光学显微镜观察涂层断面组织。用 MH-6 显微硬度计在 300g 载荷下实测涂层的断面硬度,用日本理学 MSF-2M 型衍射仪对涂层进行 XRD 分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 等离子电流与气体压力的关系

纯氩气条件下,等离子工作电弧电压随时间的平均值(以下简称为等离子电压)主要取决于喷枪内

部结构。仅仅改变氩气的流量(30~60 l/min)对等离子电弧电压影响较小,而改变氢气和氮气流量对等离子电压影响较大,特别是氢气。在以下三种试验条件下测量了等离子喷枪粉末入口处的氩气压力变化:(1) 氩气流量为 30 l/min,等离子电弧电压为 36V;(2) 改变氮气流量,将等离子电弧电压调整到 50V;(3) 改变氢气流量,将等离子电弧电压调整到 50V。图 2 表明,随着等离子电流的增加,等离子燃烧中的焰值增大,温度升高,导致等离子喷嘴内部的压力增加。粉末入口的气体压力的变化率以 Ar-N<sub>2</sub> 气体最大。喷嘴内部等离子压力的增加有利于提高喷涂时粉末的飞行速度和防止粉末在喷嘴内部过熔沉积。除此之外增加等离子的电压、使等离子弧根(Arc root)向喷嘴出口方向移动、增加喷嘴出口开放角度等也有利于防止粉末在喷嘴内部沉积。

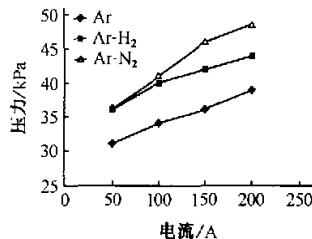


图 2 等离子内部压力与等离子电流的关系

Fig. 2 The relationship between the pressure and plasma current

#### 3.2 涂层的性能与等离子工艺参数的关系

图 3 表明了在电流 70A, 改变等离子电压和等离子电压 60V, 改变等离子电流条件下涂层的微观硬度变化趋势。其中 Ar-N<sub>2</sub> 气体的涂层硬度随着等离子电压的增加而明显提高(图 3a)。另外,涂层的硬度与涂层的相组成有关,当等离子能量提高时,促进了 WC 的分解,导致涂层硬度下降<sup>[2]</sup>。随着氮气含量的增加,提高了等离子电压,导致涂层硬度增加,这一结果可以认为是由于氮气流量的增加,明显地提高了等离子流体和粉末粒子速度的缘故。而等离子气体为 Ar-H<sub>2</sub> 时,涂层硬度变化小,这主要是氢气变化量很小时就能引起等离子电压变化。

当等离子电压为 60V, 改变等离子电流, 两种气体的涂层硬度变化很小(图 3b)。上述可见,涂层的硬度与等离子体压力,即流速有关。

图 4 为 XRD 分析。结果表明,在纯氩气条件下,喷涂铸造 WC-106 粉末,涂层中 WC 为主要相,但是 W<sub>2</sub>C 相与粉末相比明显增多。图 5a、b 表明,在与上述相近喷涂 SWCC-8614 烧结粉末,由于原

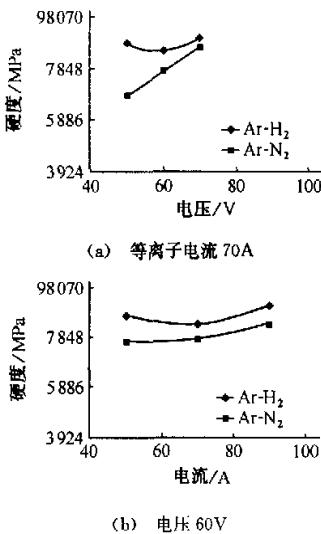


图3 涂层的硬度与试验条件的关系

Fig. 3 Changing of the hardness with the plasma current and voltage (a) Current of 70A (b) Voltage of 60V

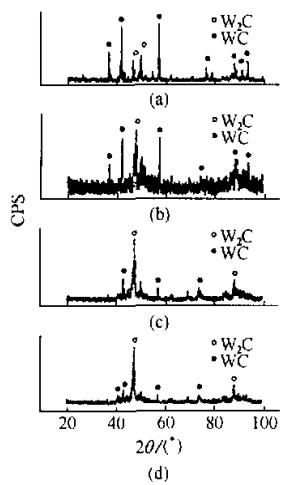


图4 WC-106粉末与涂层的XRD  
(a) 粉末 (b) 30V, 60A(1.8kW), 氩气  
(c) 70V, 80A, Ar-H<sub>2</sub> (d) 70V, 80A, Ar-N<sub>2</sub>

Fig. 4 XRD of the powders and coatings  
(a) Powder (b) Coating, 30V, 60A, Ar (c) Coating, 70V, 80A, Ar-H<sub>2</sub> (d) Coating, 70V, 80A, Ar-N<sub>2</sub>

始粉末中 W<sub>2</sub>C 含量较少, 喷涂后 W<sub>2</sub>C 含量也很少。

图 6 为喷涂 SWCC-8614 涂层的显微组织。可见, 采用内送粉, 在输入条件 30V、60A(1.8kW)时, 可以喷涂铸造或者烧结钴基碳化钨粉末, 当等离子能量小于 1.8kW 时, 可以得到 WC 为主的涂层。

随着等离子能量的提高, 加速了粉末中 WC 粒

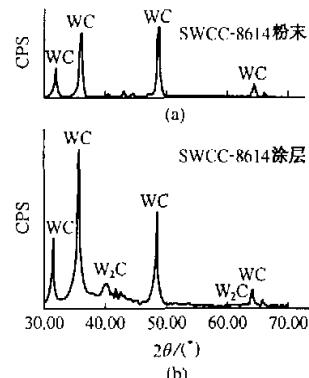


图5 SWCC-8614粉末与涂层的XRD  
(a) 粉末 (b) 电压 40V, 电流 50A, Ar-H<sub>2</sub>  
Fig. 5 XRD of the powder and coating for SWCC-8614  
(a) Powder (b) Coating 40V, 50A, Ar-H<sub>2</sub>

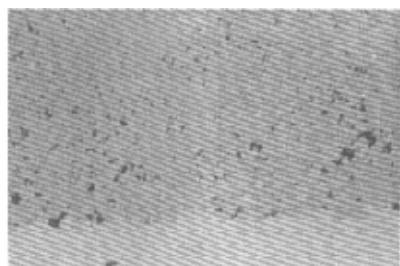


图6 喷涂 SWCC-8614 粉末的涂层 100×  
Fig. 6 The microstructure of the SWCC-8614 coating

子的分解。如等离子电压 70V、电流 80A(5.6kW), 等离子气体分别为 Ar-H<sub>2</sub> 和 Ar-N<sub>2</sub> 条件下, 喷涂 WC106 涂层的 XRD, 其中 WC<sub>(100)</sub>/W<sub>2</sub>C<sub>(100)</sub> 峰衍射强度比, Ar-H<sub>2</sub> 为 40/100, Ar-N<sub>2</sub> 为 19/100。从而说明, Ar-N<sub>2</sub> 气体喷涂涂层中 W<sub>2</sub>C 相含量高于 Ar-H<sub>2</sub> 气体喷涂涂层。即在同样的等离子电流、电压条件下, Ar-N<sub>2</sub> 气体会促进 WC→W<sub>2</sub>C 粒子的分解。当等离子能量小于 50V、50A(2.5kW)时, 等离子气体成分的影响可以忽略。

Li 等和 Takigawa 等<sup>[6]</sup>指出等离子中的热焓值与 WC→W<sub>2</sub>C 分解有关, 增加热焓导致 WC→W<sub>2</sub>C 分解加速, 如果存在氧气, WC 有可能转变为 WO<sub>3</sub>。Ghosh 等<sup>[7]</sup>指出等离子中氮气会抑制 WC→W<sub>2</sub>C 转变。在氩气等离子气体中混入氢气或者氮气, 将等离子电功率调整到 5.6kW (70V、80A) 可以正常喷涂形成涂层。但在纯氩气条件下, 等离子电功率高于 40V、70A(2.8kW) 时, 由于粉末在喷嘴内部融

(下转第 31 页)

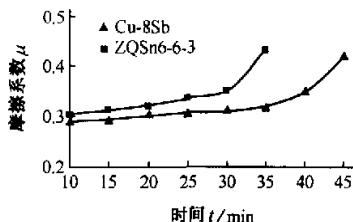


图7 干摩擦的 $\mu$ -t曲线  
Fig. 7 The  $\mu$ -t curves of dry friction

## 4 结 论

(1) 铜锑合金具有良好的力学性能和摩擦学特性,适宜于制造重载下工作的耐磨零件。

(2) 铜锑合金工艺性能良好,工艺简单易行,用它代替ZQSn6-6-3合金制造耐磨零件具有较好的经济效益,有广阔的开发前景。

### 参考文献:

- [1] 赖耀伟,等. 锡磷青铜铸态组织特征及形成的探讨[J]. 上海金属(有色金属分册),1985,6(3):6~12.

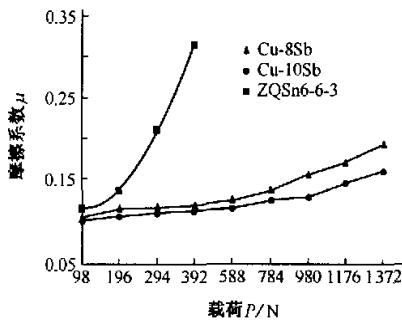


图8 充分润滑的 $\mu$ -P曲线  
Fig. 8 The  $\mu$ -P curves of full lubricating

- [2] 施巴金 A. I. 耐磨合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1959.
- [3] 虞觉奇,等. 二元合金状态图集[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987. 345.
- [4] 陆树苏,等. 有色铸造合金及熔炼[M]. 北京:国防工业出版社,1983. 119.
- [5] 《稀土》编写组. 稀土(下册)[M]. 北京:冶金工业出版社,1978. 411.
- [6] 《铸造有色合金及其熔炼》联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼[M]. 北京:国防工业出版社,1980. 162.

(上接第 27 页)

化沉积,无法形成涂层。从提高涂层的致密度来讲,提高等离子电压的效果高于提高等离子电流。对于使用内送粉等离子喷涂,考虑到涂层的气孔率、硬度以及喷涂的连续、稳定性等因素,合适的喷涂工艺为,等离子气体 Ar-N<sub>2</sub>,电压 50~60V,电流 60~70A。其粉末在基体的沉积效率可达 80%以上,远高于爆炸喷涂(40%~60%)和超音速火燃喷涂(30%~50%)。

## 4 结 论

(1) 采用内送粉、低能等离子喷涂,在输入能量 1.5~5.6kW 时,可以喷涂铸造或者烧结钴基碳化钨粉末,当等离子能量小于 1.8kW 时,可以得到 WC 相为主的涂层。

(2) 等离子内部热焰是促进 WC→W<sub>2</sub>C 粒子分解的主要因素,当等离子能量小于 2.5kW 时,其气体成分的影响可以忽略。等离子能量在 5.6kW 时,Ar-N<sub>2</sub> 气体会促进 WC→W<sub>2</sub>C 粒子分解。

(3) 推荐喷涂工艺为:等离子气体 Ar-N<sub>2</sub>,电压 50~60V,电流 60~70A。

### 参考文献:

- [1] H L de Villiers Lovelock. Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7: 357.
- [2] Kim H J, Kweon Y G, Chang R W. Wear and erosion behavior of plasma-sprayed WC-Co coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 3: 169.
- [3] 高阳. 低功率高效率等离子喷涂设备[P]. 中国专利, 99243441. 6.
- [4] 高阳. 超低功率、高效率等离子喷涂设备的开发和喷涂组织[J]. 中国表面工程, 1998, 1: 3.
- [5] Eichert P, Imbert M, Coddet C. Numerical study of an ArH<sub>2</sub> gas mixture flowing inside and outside a dc plasma torch[J]. J Thermal Tech, 1998, 4: 505.
- [6] Takigawa H, Hirata M, Koga M, et al. Applications of hard coating by low-pressure plasma spray[J]. Surf Coat Technol, 1989, 39/40: 127~134.
- [7] Ghosh D, Lamy D, Sopkow T, et al. The effects of plasma spray parameters and atmospheres on the properties and microstructure of WC-Co coating[A]. Pro 24<sup>th</sup> Ins. SAMPE Technical Conf[C]. Toronto: 1992, 24: 28~42.