

文章编号:1673-9981(2009)01-0044-05

双尺度结构 WC-12Co 涂层的冷喷涂制备*

高培虎, 杨冠军, 李毅功, 李长久

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:以微米颗粒结构的传统 WC-Co 粉末为原料, 采用球磨的方法, 制备双尺度结构的 WC-12Co 粉末, 采用冷喷涂方法制备双尺度结构 WC-12Co 涂层. 通过扫描电镜观察发现, 涂层及喷涂粉末中 WC 颗粒的粒度呈双峰分布. 通过 X 射线衍射分析比较球磨前后粉末、喷涂粉末及涂层的相结构, 发现在涂层制备过程中 WC 和 Co 两相结构能够在涂层中完全保留下来. 涂层的硬度及断裂韧性分别为 1650 Hv(0.3) 和 13.9 MPa·m^{1/2}.

关键词:冷喷涂; WC-Co; 涂层; 硬度; 韧性

中图分类号: TG174.453 **文献标识码:** A

在热喷涂领域中 WC-Co 是高硬度、高耐磨性涂层材料之一, WC-Co 的硬度及韧性决定了 WC-Co 涂层的耐磨损性能^[1-5]. 对于典型的 WC-12Co 硬质合金, 当 WC 颗粒尺寸从 1 μm 减小至 200 nm 时, 烧结块材的硬度从 1300 Hv 增加至 2000 Hv^[1], 但随着 WC 硬质相颗粒尺寸的减小及硬度的增加, 烧结块材的断裂韧性不断降低. 由此可以认为, WC-Co 金属陶瓷的韧性不仅可以通过粘结相 Co 的含量, 而且也可以通过硬质相 WC 的颗粒尺寸来控制, 但存在着强化与韧化矛盾的问题. 对于纳米结构 WC-Co 金属陶瓷, 如何通过控制组织结构及制备条件, 在保证高硬度的同时提高其韧性, 是避免涂层在磨损过程中开裂脱落、发挥其优越耐磨性的关键之一. 涂层的制备主要包括火焰喷涂(AS)、超音速火焰喷涂(HVOF)及等离子喷涂(PS)等. 当喷涂材料为纳米结构材料时, 火焰及等离子焰流的高温特性, 使得纳米材料极易发生氧化、分解及晶粒长大等一系列不利的反应, 从而影响到涂层的性能^[2-8].

冷喷涂技术的出现, 为纳米结构涂层的制备提供了良好的制备方法^[8-10]. 冷喷涂沉积涂层主要是通过粒子高速(500~1000 m/s)撞击基体表面后发生一定的变形而沉积形成的, 在整个过程中粒子不

发生熔化, 保持固体状态. 由于在冷喷涂过程中粉末粒子温度较低, 发生相变的可能性较小, 粒子晶粒基本不长大, 氧化现象几乎可忽略. 因此, 对温度敏感材料涂层的制备可采用冷喷涂法, 如纳米材料、非晶材料、氧敏感材料(如铜、钛等)及相变敏感材料等涂层^[9].

本文从 WC 颗粒的尺寸搭配与协同效应出发, 采用球磨方法制备出双尺度结构的 WC-12Co 粉末, 采用冷喷涂方法制备 WC-12Co 涂层, 以期涂层获得较好的强韧化效果.

1 试验部分

1.1 双尺度结构 WC-12Co 粉末的制备

采用烧结破碎方法制备的商用微米级 WC 陶瓷颗粒的 WC-12Co 粉末(即原始粉末), 其粒径为 30~50 μm, 在酒精保护的条件下, 通过球磨得到微米级 WC 陶瓷颗粒的 WC-12Co 初级粉末(即球磨后粉末), 然后在低温干燥箱内去除酒精, 用 SL-45T 型压力成型机压制成坯, 压坯气孔率为 40%, 最后在氢气保护气氛中, 在 1000 °C 条件下固相烧结

收稿日期:2008-09-16

* 基金项目:教育部重点项目(106145);国家自然科学基金(50571080);国家杰出青年基金(505725101)

作者简介:高培虎(1979--),男,江苏盐城人,博士研究生.

18 h,经破碎分筛制得 WC-12Co 粉末(即喷涂粉末),其粒径为 25~30 μm.球磨机为 ND4-2L 型行星式球磨机,球磨罐材质为硬质合金,所用球料的质量比为 10 : 1,球磨机转速为 220 r/min.

1.2 双尺度结构 WC-12Co 涂层的制备

采用西安交通大学自主研制的 CS-2000 型冷喷涂系统制备涂层,喷嘴采用缩放型拉瓦尔喷嘴^[10].加速气体及送粉气体均为氦气,腔室气体压力与温度分别为 2 MPa 和 600 °C,喷涂距离为 20 mm.以不锈钢为基体材料,沉积涂层前对其表面进行喷砂粗化处理.

1.3 组织结构与性能的表现

为了表征 WC 颗粒尺寸,首先在加热的条件下用浓 HCl 将 WC-12Co 粉末中的 Co 完全溶解去除,用 MASTERSIZER 2000 型激光粒度仪,测试 WC 颗粒的粒度分布;用 VEGA II-XMU 型扫描电镜观察粉末断面及涂层断面中 WC 颗粒的结构;通过 XRD-6000 型 X 射线衍射(XRD)仪比较粉末及涂层的相结构;考虑到涂层结构的特殊性,采用压痕法测量,运用 Niihara^[11-12]等人提出的 Palmqvist 裂纹公式计算出涂层的断裂韧性.

2 结果与讨论

2.1 WC-12Co 粉末的形貌及相结构

2.1.1 WC 颗粒的粒度分布

图 1 为球磨前后粉末中 WC 颗粒粒度分布曲线.从图 1 可以发现:原始粉末中 WC 颗粒粒度主要分布在 2~3 μm 范围内;球磨后粉末中 WC 颗粒粒

度呈双峰分布,主要集中在 100 nm 及 1.5 μm 处,这是因球磨过程中破碎作用而产生的;经烧结破碎制得的喷涂粉末中 WC 颗粒粒度的分布状态与球磨后粉末中的大致相同.

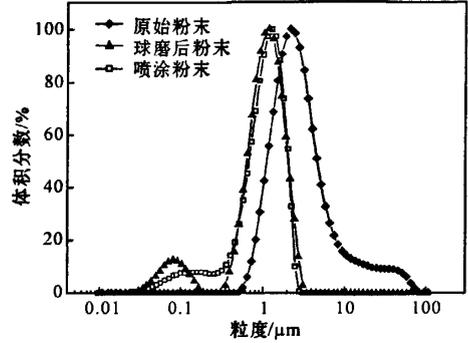


图 1 球磨前后粉末中 WC 颗粒大小的变化

Fig. 1 Changes of WC particle size before and after ball milling

2.1.2 WC-12Co 粉末的形貌及相结构

图 2 所示为球磨前后 WC-12Co 粉末的断面形貌.从图 2(a)可以发现,原始粉末中 WC 颗粒呈多角形,尺寸约为 2~3 μm,这与激光粒度的分析结果相一致.从图 2(b)可见,由于在球磨过程中多角形 WC 颗粒的菱角断裂,球磨后粉末中 WC 颗粒呈微纳米级小颗粒.分析结果表明,球磨后粉末中纳米级 WC 颗粒与微米级 WC 颗粒的体积比为 15 : 85.从图 2(c)可见,喷涂粉末中分别存在粒度约为 100 nm 及 1 μm 的 WC 颗粒.

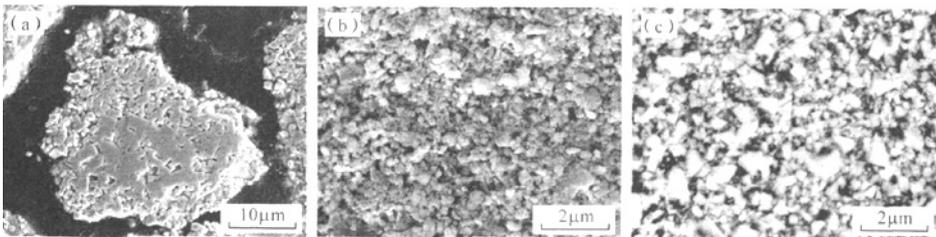


图 2 球磨前后粉末的断面组织

(a) 原始粉末;(b) 球磨后粉末;(c) 喷涂粉末

Fig. 2 Cross-sectional view of original, ball milled and spray powders

(a) starting powder;(b) ball-milled powder;(c) spray powder

图3所示为球磨前后粉末的XRD图谱.从图3可见,球磨后粉末及喷涂粉末中均只含有WC相和Co相.表明,在球磨及烧结破碎过程中没有出现其它相.球磨后粉末及喷涂粉末中WC的峰宽都比原始态粉末中的宽,这与球磨过程中出现纳米级WC颗粒有关.

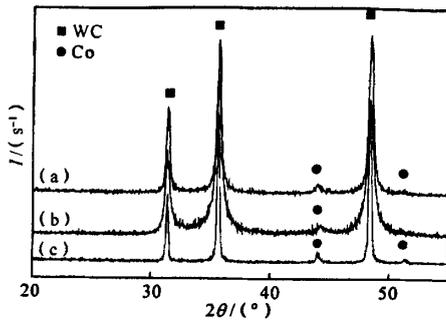


图3 球磨前后粉末的XRD图谱

(a) 喷涂粉末;(b) 球磨后粉末;(c) 原始粉末

Fig.3 XRD patterns of WC-Co powders

(a) spray powder; (b) ball milled powder; (c) starting powder

2.2 WC-12Co 涂层组织结构及性能

图4所示为用双尺度结构WC-12Co涂层的断面组织结构,涂层厚度约400 μm.从图4(a)可见,涂层比较均匀,且较为致密.从图4(b)可以看出,在涂层中存在粒度不同的WC颗粒,在粒度为1~2 μm的较大颗粒周围,均匀地分布着许多较小的WC颗粒.在同样的放大倍数下,与喷涂粉末中WC颗粒的分布状况进行了比较,可以发现两者的WC颗粒分布基本相同.

图5所示为双尺度结构WC-12Co喷涂粉末与冷喷涂制备的WC-12Co涂层的XRD图谱.从图5可以发现,涂层中只存在WC和Co两相.表明,在冷喷涂制备涂层的过程中,没有发生氧化、分解、脱碳等现象.从图5还可见,涂层中WC及Co的峰明显地变宽,这与冷喷涂中产生较大的应变有关;在涂层中出现了α-Co相与β-Co相共存的现象,这与涂层沉积过程中粉末粒子受到较大的冲击应力有关.

经测试,双尺度结构WC-12Co喷涂粉末的硬度为 243 ± 16 Hv(0.02);冷喷涂所制备的双尺度结构WC-12Co涂层的硬度为 1650 ± 59 Hv(0.3),断裂韧性为 13.9 ± 1.9 MPa·m^{1/2}.

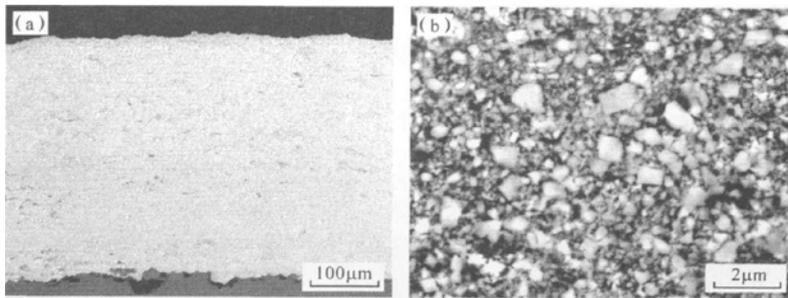


图4 冷喷涂双尺度结构WC-12Co涂层的断面组织

(a) 整体;(b) 局部放大

Fig. 4 Cross-sectional microstructure of cold-sprayed bimodal WC-12Co coating

(a) global view; (b) high magnification

在冷喷涂过程中,粉末变形致密化过程使得沉积的颗粒不断被夯实致密,涂层的硬度达到或接近块材的水平,它主要取决于涂层中WC颗粒的粒度.如前所述,通过扫描电镜观察发现,涂层中WC颗粒粒度呈双峰分布,主要集中在1.5 μm和100 nm处,这说明WC颗粒由微米级和纳米级颗粒组成.对于WC为微米级的WC-12Co块材来说,WC

颗粒周围均匀分布着粘结相金属Co.而在双尺度结构WC-12Co涂层中,在粒度约为1.5 μm的较大WC颗粒周围分布的金属Co粘结相中还含有纳米级WC颗粒.因此可以认为,双尺度结构WC-12Co涂层是以纳米结构WC-Co为基的微米WC颗粒增强的新型金属陶瓷涂层.与微米级WC-12Co块材相比,双尺度结构WC-12Co涂层的粘结相得到明显地

增强,其整体硬度明显高于硬度约为 1200 Hv 的微米级 WC-12Co 块材的硬度(WC 颗粒粒度 1.5 μm 左右),稍低于硬度约为 1900 Hv 的纳米 WC-12Co 块材的硬度(WC 颗粒粒度 100~300 nm)。

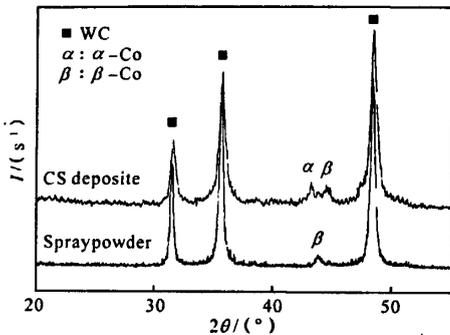


图5 双尺度结构 WC-12Co 喷涂前后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of bimodal WC-12Co before and after deposition

冷喷涂法所制备的双尺度结构 WC-12Co 涂层的断裂韧性为 $13.9 \pm 1.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,而纳米级 WC-12Co 块材的断裂韧性为 $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,微米级 WC-12Co 块材的断裂韧性为 $13 \sim 15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [13]。由此可知,双尺度结构 WC-12Co 涂层的总体断裂韧性明显高于纳米 WC-12Co 块材的断裂韧性,达到微米级 WC-12Co 块材断裂韧性的水平。双尺度结构 WC-12Co 涂层中的金属 Co 含量与纳米级 WC-12Co 及微米级 WC-12Co 块材中一致的情况下,它们的区别仅在于 WC 颗粒的粒度。对于 WC 颗粒粒度单一分布的 WC-Co 材料,随着 WC 颗粒粒度的减小,硬度增加,断裂韧性降低。对于双尺度结构 WC-12Co 涂层,通过纳米 WC 颗粒强化基体中 Co 相,使材料整体硬度明显高于微米级 WC-Co 材料;同时由于大粒度 WC 颗粒的存在,当裂纹扩展遇到大尺寸 WC 颗粒时会发生突变,造成裂纹偏转,从而使断裂韧性增加。由此可见,双尺度结构的设计为金属陶瓷复合材料的强韧化提供了合理的方法,为 WC-Co 体系以外的其它金属陶瓷复合材料的强韧化提供了新的思路。

3 结论

用 WC 颗粒粒度呈双峰分布的 WC-Co 粉末,

采用冷喷涂法制备的双尺度结构 WC-12Co 涂层的硬度达到 $1650 \pm 59 \text{ Hv}(0.3)$,与纳米级 WC-12Co 块材的硬度相当,明显高于微米级 WC-12Co 块材的硬度;其断裂韧性达到 $13.9 \pm 1.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,接近微米级 WC-12Co 块材的断裂韧性水平,明显高于纳米 WC-12Co 块材的断裂韧性。

参考文献:

- [1] RICHTER V, RUTHENDORF M V. On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials [J]. *Inter J Refractory Met Hard Mater*, 1999, 17(1-3): 141-152.
- [2] 王宇栋,王隼. WC-M 纳米复合涂层的制备方法及其组织、性能[J]. *纳米科技*, 2006, 3(3): 43-48.
- [3] AW P K, TAN B H. Study of microstructure, phase and microhardness distribution of HVOF sprayed multimodal structured and conventional WC-17Co coatings[J]. *J Mater Process Tech*, 2006, 174(1-3): 305-311.
- [4] LI C J, OHMORI A, HARADA Y. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings[J]. *J Mater Sci*, 1996, 31(3): 785-794.
- [5] SUBRAHMANYAM J, SRIVASTAVA M P, SIVAKUMAR R. Characterization of plasma-sprayed WC-Co coatings[J]. *Mater Sci Eng*, 1986, 84: 209-214.
- [6] LIMA R S, KARTHIKEYAN J, KAY C M, et al. Microstructural characteristics of cold sprayed nanostructured WC-Co coating[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 416(1-2): 129-135.
- [7] 李长久,杨冠军,高培虎,等. 冷喷涂制备纳米结构超硬 WC-Co 涂层及其结构表征[J]. *机械工人*, 2007, 5: 24-30.
- [8] LI C J, YANG G J, GAO P H, et al. Characterization of nanostructured WC-Co deposited by cold spraying[J]. *J Thermal Spray Technol*, 2007, 16(5-6): 1011-1020.
- [9] 李文亚,李长久. 冷喷涂特性[J]. *中国表面工程*, 2002, 15(1): 12-16.
- [10] LI C J, LI W Y. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying[J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 167(2-3): 278-283.
- [11] LIMA M M, GODOY C, AVELAR-BATISTA J C, et al. Toughness evaluation of HVOF WC-Co coatings using non-linear regression analysis[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 357(1-2): 337-345.
- [12] NIIHARA K, MORENA R, HASSELMAN D P H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios[J]. *J Mater Sci*

Lett, 1982(1): 13-16.

[13] JIA K, FISCHER T E, GALLOIS B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conven-

tional WC-Co composites[J]. Nanostruct Mater, 1982, 10(5): 875-891.

Preparation of bimodal WC-12Co coatings by cold spraying

GAO Pei-hu, YANG Guan-jun, LI Yi-gong, LI Chang-jiu

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Bimodal-sized WC particles were prepared by ball-milling process. Spray powder was fabricated by sinter-crushing of ball-milled powders. Bimodal WC-12Co coating was deposited by cold spraying. It was found that the WC particle size distribution in the coating was the same as the that of the powder through SEM analysis. The XRD results showed that the WC and cobalt phases were retained into the coating from powders. The hardness tests yielded a coating hardness of 1650 Hv0.3, which was comparable to that of bulk nano WC-12Co, and the fracture toughness of $13.92 \text{ MP} \cdot \text{m}^{1/2}$, which was comparable to that of bulk micro WC-12Co.

Key words: cold spray; WC-Co; coating; hardness; fracture toughness