

线爆炸法制备 WC-Co 硬质合金涂层的实验研究^{*}

刘宗德, 杨 昆, 段 鹏, 蒲泽林
(华北电力大学动力工程系, 北京 102206)

摘要: 描述了线爆炸喷涂的基本原理。利用自行研制的线爆炸装置, 分别在真空和大气环境下进行了高速喷涂 WC-Co 硬质合金涂层的实验, 得到了亚微米的超细晶涂层, 涂层的最高硬度达 $H_v=2190$, 为原始材料硬度的 1.4 倍; 在涂层与基体结合面处发现了不同于涂层和基体组织的过渡层; 对涂层的显微硬度、金相组织和结合强度进行了检测和分析。

关键词: 爆炸力学; 超细晶涂层; 线爆炸喷涂; WC-Co; 快速熔凝; 过渡层

中图分类号: O389 国标学科代码: 130*3599 文献标志码: A

1 引言

WC-Co 硬质合金具有硬度高、抗咬合性好等优点, 是一种性能优良的耐磨涂层。WC-Co 合金的不足之处是韧性较差, 利用细化晶粒的方法可以使其韧性和强度同时提高。朱祖昌等^[1]曾利用高功率 CO₂ 激光器对 WC-Co 涂层进行重熔处理, 使 WC 晶粒枝干尺寸细化到 0.5 ~ 1 μm。由于细化了晶粒, 重熔后 WC-Co 合金的显微硬度为原始材料的 1.34 ~ 1.37 倍。但激光熔覆涂层的缺点是涂层在激光扫描过程中易发生桥接现象, 桥接面主要靠结合力很弱的 Van der Waals 力连接, 它在外力作用下极易发生破坏, 导致耐磨涂层的剥落, 使涂层的整体耐磨性下降。

近年来, 人们正在探索利用线爆炸法制备耐磨涂层的新途径。M. Umakoshi 等^[2]报道了利用线爆炸法制备氧化铝超细粒子的研究成果。H. Tamura 等^[3]首次报道了利用线爆炸进行一维定向喷涂的测试和分析结果, 并利用高速分幅相机纪录了 TaC 丝的爆炸过程。实验表明, 电容器放电约 250 μs, 在不同的输入能量下, 按一维速度场简化, 可估算出爆炸冲击波前阵面的速度在 3.5 ~ 5.4 km/s, 喷射体(气体、金属蒸汽及熔融粒子的混合物)的速度可达 3 ~ 4.5 km/s。作者等^[4,6]自 1995 年来, 与中国工程物理研究院、北京大学力学系及北京机电研究所的有关人员合作, 开展了金属线爆炸定向喷涂的研究, 取得了一些进展。

2 实验描述

线爆炸喷涂装置由实验室自行研制, 它是由高压直流电源、储能电容器组、三电极开关、真空-压力罐和电爆炸室组成, 可在真空和大气压力下进行喷涂实验。线爆炸电路的基本分析详见文献[2]。

所需喷涂的材料被制成一定尺寸的爆炸丝置于爆炸室内, 爆炸丝与 RLC 电路相串联。电容器放电时, 可在回路中产生幅值数万安培的冲击大电流, 金属丝在数百微秒内被加热到熔化或汽化温度。当电流密度足够大时, 可将金属丝的爆炸过程归结为以下几个阶段^[2,4~5]: (1) 固定加热阶段; (2) 熔化阶段; (3) 液态加热阶段; (4) 汽化膨胀阶段; (5) 电弧击穿阶段(如果汽化膨胀时电压足够高)。

金属丝汽化爆炸后, 在周围介质内产生冲击波, 高压气体驱动熔融粒子高速喷射。根据文献[2]的分析, 在对金属丝的快速加热过程中, 金属丝内部的部分材料首先被加热到沸点而形成蒸汽, 在电磁箍

* 收稿日期: 2002-02-16; 修回日期: 2002-06-21

基金项目: 国家电力公司重大科技项目(SP11-2001-02-01)

作者简介: 刘宗德(1963—), 男, 博士, 教授。

缩力和内部热压力综合作用下, 高压蒸汽爆炸, 产生冲击波, 驱动熔融粒子高速运动。金属蒸汽所占重量比取决于输入能量。实验和分析表明, 如果输入将金属丝加热到沸点所需的能量, 则可使金属丝中重量约 30% 的材料汽化^[3]。该能量可认为是金属丝爆炸所需的最小能量。定向喷涂爆炸室的原理见图 1, 矩形截面的喷射腔可使高压气体和熔融粒子在出口时作近似一维的定向运动(当喷射腔为正六面体形状时)。

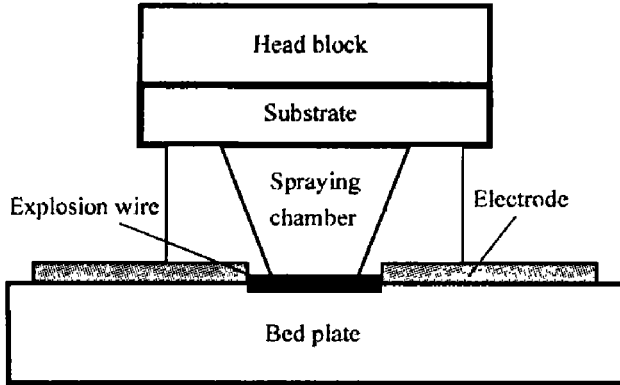


图 1 线爆炸喷涂室简图

Fig. 1 Diagram of electric explosion chamber

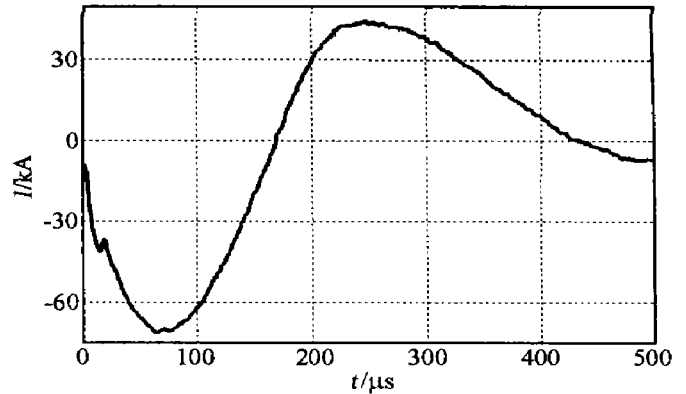


图 2 2.4 kV 初始电压下实测的电流波形

Fig. 2 The current curve at the initial voltage of 4.5 kV

图 2 为电容器初始电压为 4.5 kV 时, 实测的主回路电流波形。由图 2 可发现第一半波内电流峰值为 70.5 kA, 第二半波内的电流峰值为 45 kA, 在 430 μs 内基本完成对爆炸箔的放电过程。由实验结果, 可算出当爆炸线横截面积为 0.5 mm² 时, 电流密度幅值可达 141 kA/mm²。

3 喷涂实验结果和分析

3.1 实验结果与喷涂机理分析

实验中选用了 WC-Co 硬质合金作为爆炸线, 爆炸线的横截面积在 0.4 ~ 1 mm² 内变化。喷涂面积由喷射腔出口面积决定, 单次喷涂面积可在 500 ~ 800 mm² 内变化。喷涂前需将靶材表面的氧化层去除, 基体靶材选为 45 号钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 其几何尺寸为 100 mm × 40 mm × 15 mm。分别在真空及大气环境下进行了喷涂实验。实验发现, 当爆炸线尺寸一定时, 电容器储存的能量是影响涂层质量的主要因素。能量过低, 试样未完全熔化即被炸成大小不一的碎片, 不能形成涂层。只有当能量增加到某一范围时(实验具有一定的分散性), 试样才发生爆炸而在基体表面形成完全重熔的涂层。当能量继续增加到某一范围时, 可在涂层外围区域发现厚度约 10 ~ 30 μm 的基体重熔溅射层。

对于同一尺寸的试样, 在真空环境下喷涂时, 需要较大的能量才能得到完全重熔的涂层。表 1 为真空和大气喷涂单位质量的爆炸线所需的能量比较, 表中 e_1 为试样重熔且形成涂层所需能量, e_2 为涂层边缘出现基体表层熔融溅射层所需能量。

金属丝在空气中的电爆炸过程较为复杂, 由于实验条件的限制, 无法测量喷涂爆炸过程中冲击波速度、喷射腔内爆炸气体的速度。根据文献[3], 可将爆炸气体按一维速度场简化。利用 Rankine-Hugoniot 关系式, 可得到爆炸时冲击波速度和爆炸气体速度的关系式, 分别为

表 1 真空和大气环境下的实验结果

Table 1 The experimental results of in vacuum and in air

喷涂环境	$e_1 / (\text{kJ/g})$	$e_2 / (\text{kJ/g})$
大气	> 12 ~ 13.5	> 24.5 ~ 25.6
真空 (< 5 × 10 MPa)	> 19 ~ 23.5	未发现溅射层

$$u_s = c_1 \sqrt{(\gamma + 1)p_2 / 2\gamma p_1} \tag{1}$$

$$u_g = c_1 \sqrt{p_2 / \gamma(\gamma + 1)p_1} \tag{2}$$

式中: u_s , c , p 和 γ 分别表示冲击波速度、声速、压强和比热比; u_g 表示压缩气体速度; 下标 1 和 2 分别

表示冲击波前、后阵面。

由式(1)和(2), 可得

$$u_g = 2u_s / (\gamma + 1) \quad (3)$$

由式(3), 只要测出冲击波速度 u_s , 则可估算出驱动熔融粒子的压缩气体速度 u_g 。对于大气环境下的实验, 可取 $\gamma = 1.403$, 则 $u_g = 0.832u_s$ 。

由于冲击波的作用, 可在基体表面产生极高的脉冲压力, 一部分能量转化为热量而使基体表层的部分金属熔化, 熔化体被高速气流从涂层的外围挤出, 在涂层外围的基体表面上沉积。

真空环境下的喷涂情况较为复杂, 作者经过多次实验发现, 在 3~5 mPa 的真空度下, 气体放电所需的电压阈值较低。当气体被击穿后, 输入爆炸丝的能量显著减少, 使金属丝难以发生爆炸。此外, 实验中还发现金属靶基体表面有电烧蚀或局部重熔的现象, 这说明气体击穿后, 在基体表面形成回路, 部分电流通过基体表面。由于在高真空度下, 金属丝难以发生爆炸, 故未能进行 < 1 mPa 以下的高真空爆炸实验, 真空喷涂的实验和机理还有待于进一步探讨。

3.2 涂层显微组织分析

烧结 WC-8%Co 硬质合金在实验前的原始硬度为 $H_v = 1510 \sim 1570$, #45 钢的维氏硬度为 $H_v = 165$, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的维氏硬度为 $H_v = 196 \sim 202$ 。

WC-Co 硬质合金的 Co 含量 $w_{Co} = 8\%$, 其显微组织为多边形的 WC 颗粒和 C、W 固溶于 Co 的粘结相 β , WC 颗粒尺寸分散度较大, 边长 1~5 μm , 见图 3。图 4 和图 5 分别为在真空和大气环境下喷涂所得 WC-Co 涂层的显微组织。对比图 3、图 4 和图 5 可以发现, 喷涂后 WC-Co 涂层的显微组织明显细化。其中在大气环境下喷涂的组织更为细化, 由图 5 发现, 电镜可分辨出的晶粒尺寸在 80~300nm。图 6 为真空与大气环境下喷涂所得涂层与基体结合面处的显微组织, 由图 6(a) 可发现, 在涂层与基体结合面处有一厚度约为 1 μm 的冶金结合过渡层。由图 6(b) 可发现, 在涂层与基体结合面处亦有一白亮过渡层。由于该过渡层不能被酸腐蚀, 因而无法观测其金相组织。图 6 说明涂层原子已向基体扩散, 即涂层与基体产生冶金结合。过渡层的作用是将涂层与基体牢固地焊接在一起, 它是形成高强度涂层的必要条件。

图 7 为涂层的 X 射线衍射分析结果, 分析表明, 涂层内除了原有的相以外, 还新增了亚稳定的

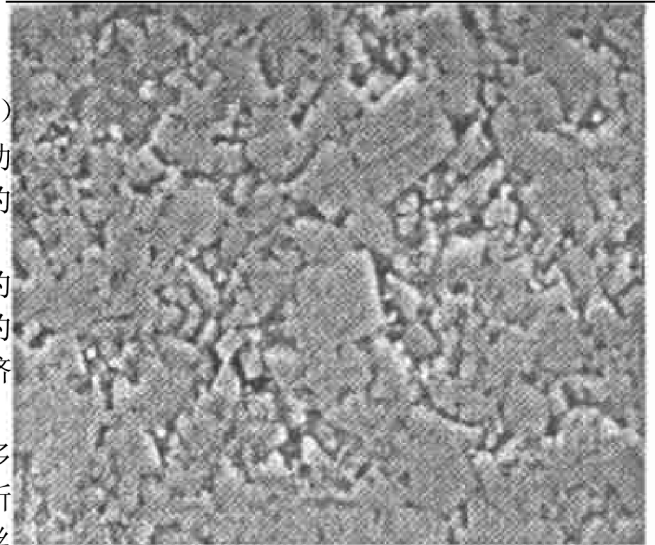


图 3 WC-Co 合金的原始组织

Fig.3 Microstructure of the untreated WC-Co alloy

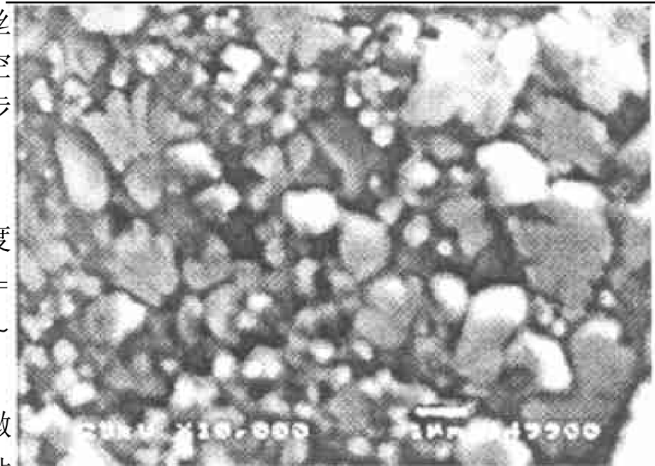


图 4 真空喷涂的 WC-Co 涂层组织

Fig.4 Microstructure of the WC-Co coating by vacuum-spraying

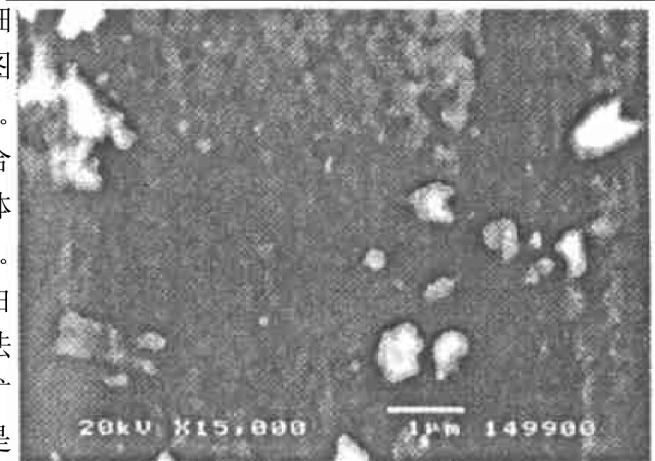
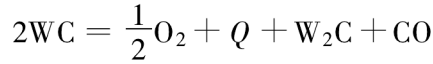


图 5 大气环境下喷涂的 WC-Co 涂层组织

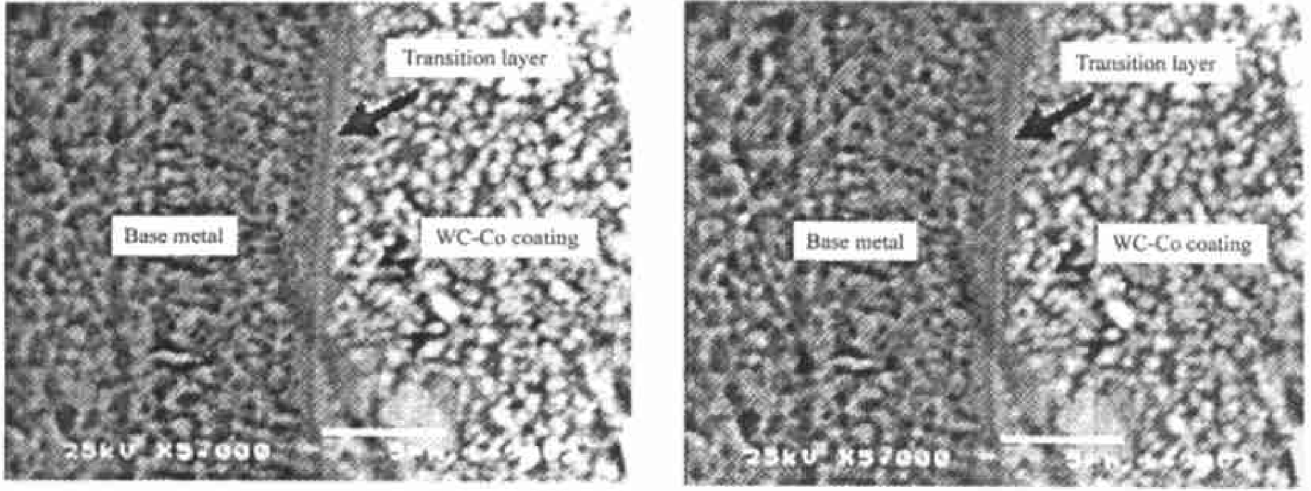
Fig.5 Microstructure of WC-Co coating by air-spraying

W₂C 相。这说明在喷涂过程中,发生了如下反应



式中: *Q* 为热量。

W₂C 相的硬度高于 WC, 该相的存在会使涂层的硬度有所提高。



(a) 真空喷涂 (b) 大气喷涂
 (a) Spraying in vacuum (b) Spraying in air

图 6 WC-Co 涂层与基体结合处显微组织

Fig. 6 Microstructure of WC-Co coating and the conjoint area of base metal

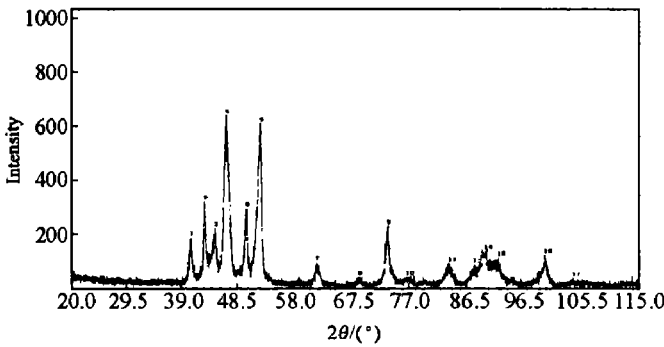


图 7 涂层的 X 射线衍射分析结果

Fig. 7 X-ray diffraction spectra of the WC-Co coating

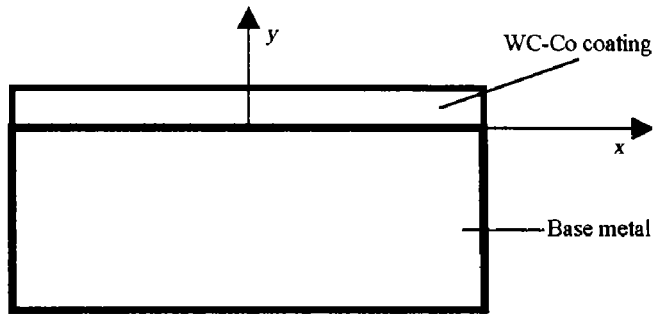


图 8 显微硬度检测位置示意图

Fig. 8 The position for measuring micro-hardness of the sample

3.3 涂层显微硬度与结合强度分析

利用显微硬度计测量了试样的显微硬度。涂层显微硬度检测方向如图 8 所示, *y* 坐标值为正表示涂层区域内硬度, *y* 值为负表示基体区域的硬度。检测结果见表 2、表 3, 表中 *H_v* 为维氏显微硬度。

表 2 WC-Co 涂层的显微硬度 (基体为不锈钢, 真空喷涂)

Table 2 The micro-hardness of WC-Co coating (Base metal for stainless steel, vacuum-spraying)

<i>y</i> /μm	<i>H_{v50}</i>	备	注
70	1639		
50	1529		
30	1616		
0	327.73	涂层与基体结合面处	
-30	273.56		
-210	-202		

表 3 WC-Co 涂层的显微硬度 (基体为 #45 钢, 大气喷涂 2 次)

Table 3 The micro-hardness of WC-Co coating (Base metal for #45 steel, air-spraying)

<i>y</i> /μm	<i>H_{v50}</i>	备	注
50	2190		
30	2180		
10	2033		
0	474	涂层与基体结合面处	
-60	165.83		
-440	164.45		

从表 2、表 3 和图 9 可以发现,涂层在一定的深度范围内显微硬度变化幅度不大,大气环境下喷涂所得涂层的硬度值明显高于真空喷涂的硬度。WC-Co 涂层平均显微硬度与喷涂前相比,大约提高到原来的 1.1~1.4 倍。根据 Hall-Petch 的经验公式,金属材料的强度 σ 与平均晶粒直径 d 的关系如下

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (4)$$

由上式,材料强度与平均晶粒尺寸 $d^{-1/2}$ 成正比。涂层形成后,未形成使材料硬度提高的相,这说明晶粒细化是涂层硬度提高的主要原因。对比图 4 和图 5,可发现真空喷涂所得晶粒尺寸比空气喷涂所得值大,故硬度提高不明显。而空气喷涂所得涂层的平均晶粒尺寸小于 300 nm,从而使涂层的显微硬度提高到原始硬度的 1.4 倍。

涂层的结合强度是指涂层与基体之间的结合强度。定量检测涂层结构强度的方法包括垂直拉伸法、悬臂梁弯曲实验法、平行拉伸法等。

垂直拉伸法实验原理见图 9。如果胶的抗拉强度高于涂层的结合强度,则可算出涂层的结合强度

$$\sigma_L = F_L / S \quad (5)$$

式中: F_L 为拉伸极限载荷; S 为涂层与基体的结合面积。

常规热喷涂法所得涂层的结合强度为 15~40 MPa,小于粘接胶的抗拉强度(30~70 MPa),故常选用垂直拉伸法。由于实验条件的限制,我们仅选用垂直拉伸法检测了涂层的结合强度。实验中分别选用了 E-7 胶和丙烯酸酯 AB 胶将试样粘接,利用 MTS-CSS-280 100KN 电液伺服试验机进行了拉伸实验,根据拉伸应力-应变曲线来分析结合强度。

实验结束后检查涂层,发现粘接胶已断裂,而涂层未出现剥落现象,这说明涂层的结合强度大于胶的强度。实验发现胶的抗拉强度在 37.3~46 MPa,这说明涂层的结合强度高于 46 MPa。

由图 10 可以看出从 A 点开始拉应力大于胶的抗拉强度,粘接胶发生塑性变形直至断裂。由于胶发生塑性变形后软化,故在 C 点后应力保持在 22 MPa 左右。A 点应力最大值为 37.3 MPa。

4 结 论

利用自行研制的线爆炸高速喷涂装置,对 WC-Co 合金进行了高速喷涂实验,得到了亚微米的超细晶组织,大气环境下所得涂层的晶粒组织明显小于真空环境下喷涂所得的值。晶粒细化的作用使涂层的硬度显著提高,涂层硬度可达原始值的 1.1~1.4 倍。在涂层与基体的结合界面处可形成厚度均匀的冶金结合过渡层,过渡层可将涂层与基体牢固地焊接在一起,从而提高了涂层与基体的结合强度。由于粘接胶的强度低于涂层结合强度,故未能测出涂层的结合强度。真空和大气环境下的线爆炸喷涂动力学机理、涂层快速凝固机理和结合强度测试技术等问题是进一步研究的重点。

中国工程物理研究院孙承纬研究员,北京机电研究所陆辛研究员、杨鲁义高工为本项研究提高了重要的帮助。

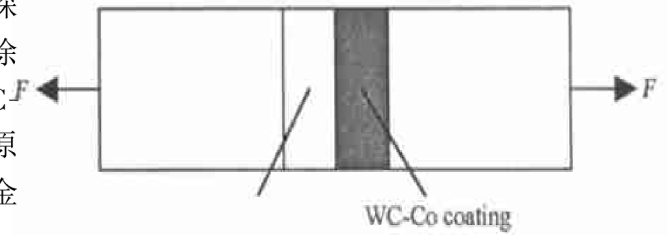


图 9 拉伸实验原理

Fig.9 The principle for tensile testing

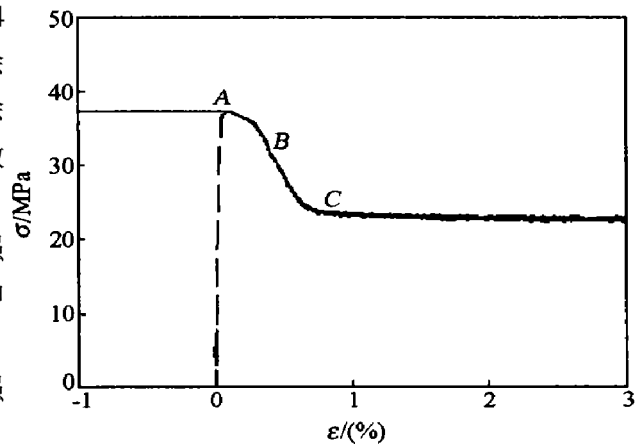


图 10 拉伸应力-应变曲线

Fig.10 Tensile stress-strain curve

参考文献:

- [1] 朱祖昌, 王维荣. WC-Co 硬质合金的激光热处理[J]. 中国激光, 1998, 25(1): 86—90.
ZHU Zu-chang, WANG Wei-rong. Laser heat treatment of WC-Co hardmetal[J]. China Laser, 1998, 25(1): 86—90.
- [2] Umakoshi M, Yoshitomi T. Preparation of alumina and alumina-silica powders by wire explosion resulting from electric discharge[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 1240—1244.
- [3] Tamura H. Generation of a high velocity jet in the electrothermal explosion of conductive ceramic powders[J]. J of Thermal Spray Technology, 1998, 7(1): 87—92.
- [4] 刘宗德, 安江英, 杨昆. 电爆炸高速喷涂新技术研究[J]. 爆炸与冲击, 2001, 21(1): 17—20.
LIU Zong-de, AN Jiang-ying, YANG Kun. Studies on rapid spraying by electric explosion method[J]. Explosion and Shock Waves, 2001, 21(1): 17—20.
- [5] 王群, 杨海滨, 鲍海飞. 电热爆炸一步法制备 Cu-Zn 合金超细微粉[J]. 金属学报, 1999, 35(12): 1271—1273.
WANG Qun, YANG Hai-bin, BAO Hai-fei. One step preparation of ultrafine Cu-Zn alloy powders by electrical explosion method[J]. ACTA Metallurgica Sinica, 1999, 35(12): 1271—1273.
- [6] 刘宗德, 丰树平, 张宁, 等. 冲击大电流高加热率实验装置研究[J]. 爆炸与冲击, 1995, 15(4): 315—321.
LIU Zong-de, FENG Shu-ping, ZHANG Ning, et al. Studies on high heating rates apparatus[J]. Explosion and Shock Waves, 1995, 15(4): 315—321.

An experimental study on preparation of WC-Co coatings with the exploding wires technique

LIU Zong-de, YANG Kun, DUAN Peng, PU Ze-lin

(Department of Power Engineering, North China Electric Power University,
Beijing 102206, China)

Abstract: After the principle of exploding wires was studied, the experiments to prepare coatings of ultra-fine crystalline WC-Co hardness alloys have been carried out with an authors made exploding wires device in vacuum or ambient environment. The maximum micro hardness of the WC-Co coatings is up to $H_v=2190$, i. e. 1.4 times of the samples without coatings. A transition layer between the coating and the substrate surface has been found, which has a microstructure different from both of the coating and the substrate. The micro hardness, microstructure, its composition and bond strength of the coatings are analyzed in detail.

Key words: mechanics of explosion; coatings of ultra-fine crystal; exploding wire spraying; rapid melting and solidification; WC-Co alloy; transition layer