

文章编号:1673-9981(2019)04-0271-07

不同表面强化处理对 9310 钢防护性能的影响^{*}

苏 骐¹, 苏威铭², 张吉阜², 江 平¹, 肖根升¹

1. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南 株洲 412002; 2. 广东省新材料研究所, 广东 广州 510650



摘 要:旨在提高航空 9310 钢的耐磨与耐蚀能力, 运用超音速火焰喷涂技术制备了 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层, 同时用传统工艺对该钢分别进行了渗碳、镀铬处理, 并对试样表面进行了性能对比研究. 用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、显微硬度计研究样品微观组织、成分和硬度. 采用往复和旋转两种方式测定样品在室温下摩擦磨损性能, 通过盐雾腐蚀对比样品耐腐蚀性. 结果表明: WC-14Co 与 WC-10Co4Cr 涂层致密、硬度高、摩擦系数小、磨损量低, 耐磨性能明显优于渗碳、镀铬; 硬铬镀层与 WC-10Co4Cr 涂层表面形成致密保护膜, 大大提高了耐盐雾腐蚀能力. 综合考虑耐磨和耐蚀性能, WC-10Co4Cr 涂层具有很大的应用潜力.

关键词: 9310 钢; 热喷涂; 摩擦磨损; 腐蚀

中图分类号: V250.3

文献标识码: A

航空 9310 钢是一种低成本、高性能的渗碳齿轮钢, 其生产与使用非常成熟, 已是我国直升机减速器、中小型航空燃气涡轮发动机传动部件用的最广的齿轮材料之一. 用 9310 钢制成的齿轮与齿轮轴, 在大量的试验与正式飞行中均表现良好, 但在工况恶劣的环境中零件的少数部位仍出现了严重磨损与腐蚀的情况, 所以对航空 9310 钢表面进行耐磨与耐蚀研究, 是必要且有价值的.

超音速火焰喷涂的碳化钨具有优秀的硬度与耐磨、耐蚀特性, 已在直升机旋翼轴轴颈、导筒外圆、行星架、发动机附件传动磁性密封圈等部位得到了广泛的应用^[1-2]. 渗碳是航空渗碳齿轮钢强化最为常用的一种方式, 多见于齿面、花键、轴颈等^[3]. 镀铬是一种传统的表面防护与修复技术, 常见于密封跑道等部位^[4]. 目前国内针对 9310 钢喷涂碳化钨的研究报道还较少, 本文对 9310 钢以及分别经渗碳、镀铬、喷涂 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的 9310 钢的摩擦磨损与防腐性能进行了对比研究, 让航空传动设

计人员对几种强化方式有一个更理性的认识, 为超音速火焰喷涂碳化钨在 9310 钢上的应用提供参考依据.

1 试验方法

1.1 原料及处理方法

基体材料为双真空熔炼的 9310 钢. 将 9310 钢切割成 130 mm × 110 mm × 6 mm 薄板, 打磨光滑, 用于喷涂制备 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层. 采用两种喷涂粉末分别是 FUJIMI 公司生产的 WC-14Co 粉末和 H. C. Stark 公司生产的 WC-10Co4Cr 粉末, 两种粉末均为团聚粉, 粉末呈多孔球形, 粉末粒径在 5~30 μm 范围内.

采用 GTV 公司的 K2 超音速火焰喷涂设备制备涂层, 喷涂参数如表 1 所示. 喷涂前用白刚玉沙对喷涂面喷砂粗化, 后用压缩空气清理, 以提高涂层的

收稿日期: 2019-09-20

^{*} 基金项目: 广东省科技项目(2017A070701027); 广州市科技项目(201707010384)

作者简介: 苏骐(1993-), 男, 湖南茶陵人, 硕士研究生, 研究方向为航空齿轮传动.

结合能力. 两种碳化钨涂层磨削后厚度均控制在 150 μm . 渗碳试样有效渗层深度控制在 700 ~ 900 μm , 镀铬试样镀层厚度控制在 25 ~ 50 μm , 参数

参考某航空齿轮轴的两个外圆部位的应用经验选取.

表 1 超音速火焰喷涂的工艺参数
Table 1 Process parameters of supersonic flame spraying

喷涂粉末	煤油流量 /(L · h ⁻¹)	氧气流量 /(L · min ⁻¹)	燃油比 λ	燃烧室压力/MPa	送粉量 /(g · min ⁻¹)	喷距/mm
WC-14Co	26	950	1.02	0.85	101	380
WC-10Co4Cr	26	930	1.01	0.84	98	380

1.2 测试方法与标准

采用日本 SmartLab 9 kw X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层的相结构进行分析. 试样形貌及成分通过搭载有能谱分析仪 (EDS) 的 Nova-Nono 430 扫描电镜 (SEM) 进行分析.

运用 MH-5D 显微硬度计对材料的截面显微硬度进行测量, 载荷 300 g, 保压时间 15 s, 每种材料取 10 个点, 计算平均值和标准差.

按照拉伸试验法 (GBT 8642-2002) 测试涂层与基体的结合力, 每种涂层各测 6 组, 最后结果取平均值.

往复式和旋转式摩擦磨损试验均在室温下完成. 往复式摩擦磨损试验使用 NUS-ISO3 磨损试验机进行, 试样尺寸为 30 mm × 50 mm × 6 mm 的小块, 对磨砂条为 60 号 SiC, 载荷 30 N, 试验前及每往复 400 次后用电子天平称重, 总往复次数 1200 次. 球-盘式旋转摩擦磨损试验使用 MS-T3000 摩擦磨损试验仪进行, 试样尺寸为直径 25.4 mm × 6 mm, 磨球为直径 6 mm 的氮化硅球, 磨痕半径为 7.5 mm, 载荷 9.8 N, 转速 300 r/min, 时间为 1 h. 旋转摩擦磨损试验后, 磨痕截面轮廓通过 Dektak XT 三维表面轮廓仪线扫描获得, 以此评判各样品磨损量.

盐雾腐蚀性能测试按 GB/T10125-1997 进行, 测试设备为 MC-952C 型盐雾试验箱.

2 结果分析

2.1 微观组织形貌

9310 钢分别经过渗碳、镀铬、喷涂 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的四种不同表面处理后, 样品表面的 XRD 图谱如图 1 所示. 从图 1 可见: 渗碳样品

以体心立方的铁素体衍射峰为主, 同时也发现信号强度较弱的面心立方结构的奥氏体, 特别的是在铁素体最强峰的左边检测到小伴峰, 表明了马氏体的形成, 这是由于碳元素的大量渗入使得样品表层铁素体晶体结构畸变严重从而转变为马氏体; 镀铬样品的铬层厚度在 25 μm 以上, 因此仅有金属 Cr 的衍射峰; WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的 XRD 图谱相似, 图谱以 WC 衍射峰为主导, 在 35° 到 47° 衍射角度范围内出现馒头峰, 没有检测到金属 Co 和 Cr 晶体结构信号, 馒头峰是非晶和纳米晶结构在 XRD 图谱上的反映^[1]. 这是由于在喷涂过程中, 金属 Co 和 Cr 熔点较 WC 低, 熔化充分, 沉积时急速冷却, 过冷度大, 液态急剧凝固, 形成纳米晶或者保留非晶态; 再者 Co 和 Cr 元素含量少, 因此 XRD 图谱无法反映出 Co 和 Cr 金属晶体结构信号. 此外, 两种涂层中也含有少量 W₂C 和金属 W 相, 这是 WC 脱碳的结果. 粉末在焰流中飞行时, 氧气可能氧

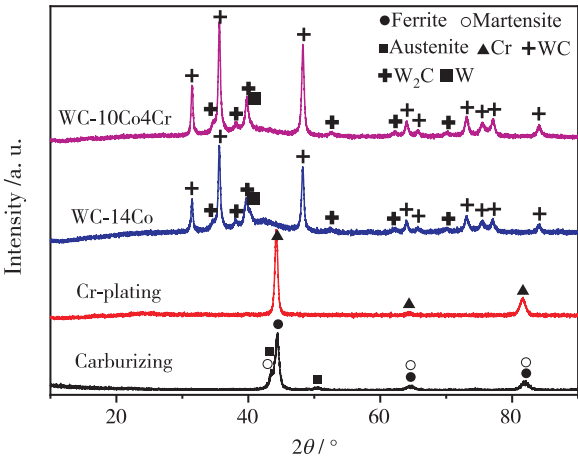


图 1 9310 钢表面经不同表面处理后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of 9310 steel surface treated with different surface treatments

化部分 WC,以 CO₂形式带走 C 元素,另外 C 元素溶入金属粘结相也是 WC 脱碳的一种形式。

图 2 为不同表面处理后的截面形貌 SEM 图。对四种表面处理样品截面 SEM 图像进行比较发现:

渗碳层与基体融为一体,无法分辨界线;铬层、WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层致密,三者孔隙率均小于 1%;铬层中存在少量微裂纹;两种涂层与基体结合良好,无明显孔隙或裂纹。

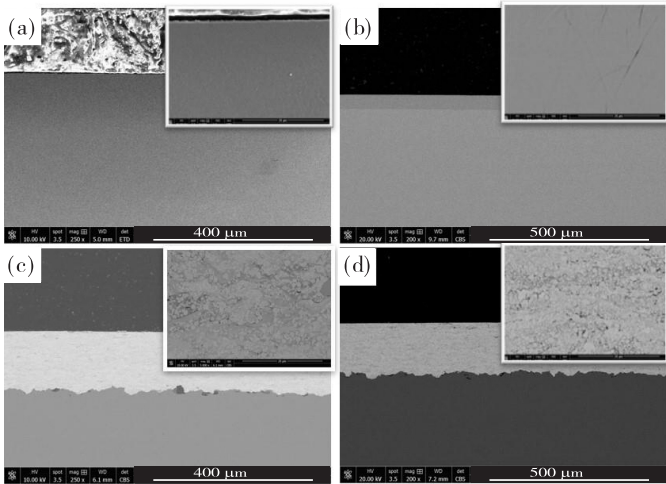


图 2 不同表面处理后的截面形貌

(a)渗碳;(b)镀铬;(c)喷涂 WC-14Co;(d)喷涂 WC-10Co4Cr

Fig. 2 Cross-sectional morphologies after different surface treatment

(a)carburizing;(b) Cr-plating;(c) as-sprayed WC-14Co;(d) as-sprayed WC-10Co4Cr

图 3 为 9310 钢表面热喷涂后结合强度测试结果。拉伸试验结果表明,W C-14Co 与 W C-10Co4Cr 涂层与基体的结合强度都超过 80 MPa,断裂均发生在从拉伸胶处,远远超过涂层应用要求的一般标准。

9310 钢基材以及分别经过渗碳、镀铬、喷涂 W C-14Co 和 W C-10Co4Cr 涂层后样品的表面硬度测量结果如图 4 所示。从图 4 可见:9310 钢基材硬度最低,仅有 221 Hv,渗碳后 9310 钢硬度明显提高,达到 820 Hv,这主要是因为渗层中形成了马氏体,碳原子固溶强化、相变强化及时效强化使得马

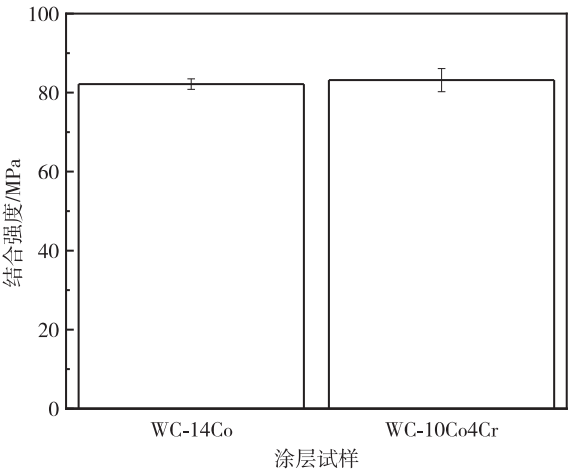


图 3 9310 钢表面热喷涂后结合强度测试结果

Fig. 3 Bond-strength test results after thermal spraying coatings on 9310 steel surface

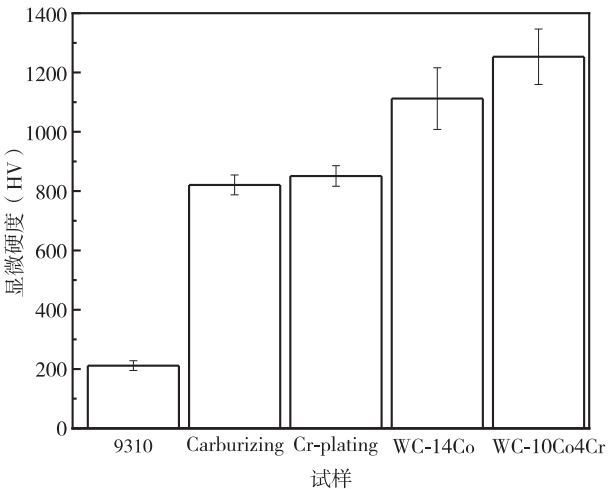


图 4 9310 钢经过不同表面处理后表面显微硬度变化

Fig. 4 Surface micro-hardness of 9310 steel after different surface treatment

氏体具有高强度、高硬度,因此马氏体转变增加了钢表面的硬度;铬层硬度与渗碳样品相当,其硬度由金属本身性质所决定;WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层硬度明显高于其他样品,超过 1100 Hv. 与金属材料不同,WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层为金属陶瓷,以金属 Co 或 Cr 为粘结相,WC 陶瓷为增强相,这种组合既能发挥陶瓷硬度高的优点又能解决陶瓷脆性问题,硬度高于金属材料,且具有一定韧性和强度. 此外,WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层良好的连续性和致密性也对其高硬度有正面影响.

2.2 耐磨性能比较

图 5 为 9310 钢及经不同表面处理后试样的磨损失重量比较. 从图 5 可见,试样的失重量与往复次数基本呈正比. 9310 钢基材磨损量为 234.98 mg,渗碳状态为 110.62 mg,镀铬及喷涂 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层样品失重量相当,分别为 69.13,64.47 和 67.21 mg. 试验结果表明,铬层、WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的抗往复摩擦磨损性能明显优于基材和渗碳状态的 9310 钢.

图 6 为 9310 钢及不同表面处理后的摩擦系数比较及磨痕截面分析. 从图 6 可见,样品球-盘式摩擦磨损试验测得 9310 钢基材、渗碳、镀铬、WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层平均摩擦系数依次为 0.43,0.75,0.61,0.45 和 0.47. 由此可知,9310 钢

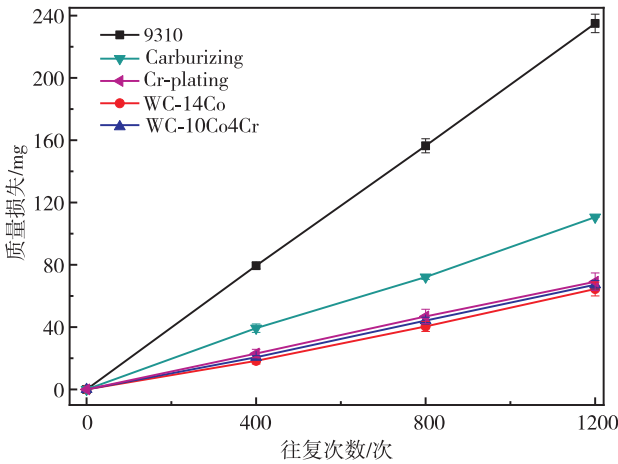


图 5 9310 钢及不同表面处理后试样的磨损失重量比较

Fig. 5 Comparison of grinding loss weight of 9310 steel after different surface treatments

基材、WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层的摩擦性能优于渗碳、镀铬. 图 6(a)显示各样品在测试过程中摩擦系数随时间变化的情况,其中渗碳和镀铬样品摩擦系数波动大,而 9310 钢基材、WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层样品变化较平缓. 图 6(b)通过各磨痕的轮廓来反映各样品经球-盘式摩擦磨损试验后的磨损量,其中 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层耐磨性最优,几乎无法分辨磨坑;镀铬样品磨损量最高,远远大于其他四种样品磨损量;渗碳后 9310 钢耐磨性能有所提升.

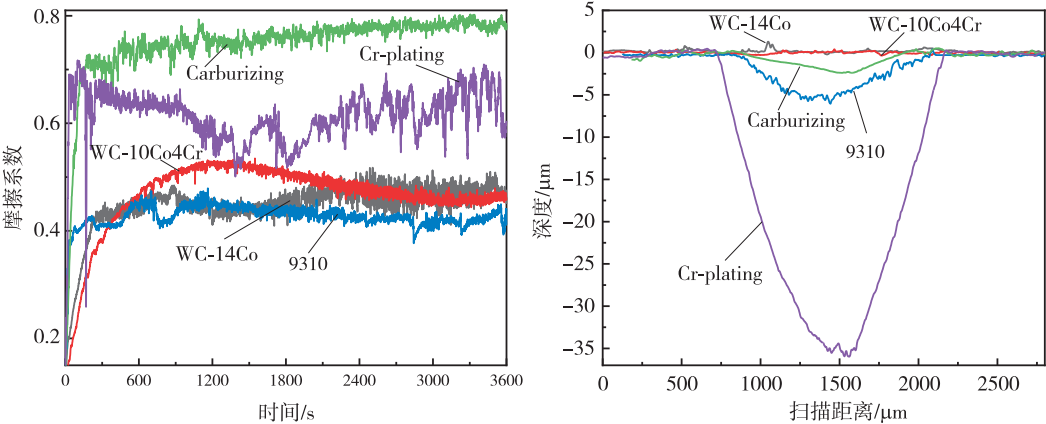


图 6 9310 钢及不同表面处理后的摩擦系数比较及磨痕截面分析

Fig. 6 Comparison of friction coefficient and analysis of wear tracks section of 9310 steel and different surface treatments

使用扫描电镜对各磨痕表面的进行了分析,图 7 为 9310 钢基材及不同表面处理后试样的磨痕形貌分析. 从图 7(a)可见:渗碳样品磨痕表面发生塑

性变形,可以观察到明显磨屑和微型犁沟,其摩擦磨损机制以黏着磨损为主. 从图 7(b)可见,镀铬样品塑性变形更为严重,此外可以观察到明显的剥落坑、

磨屑和犁沟,磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损. 渗碳和镀铬样品的摩擦系数明显高于其他三种样品(图 6(a)),这可能是由黏着磨损所引起的. 因为摩擦副之间的接触面微观上必然不平整,接触面越小,越容易发生局部冷焊,从而某种程度上阻碍对偶相对运动,导致摩擦阻力提高,摩擦系数增加^[6]. 从图 7(c)和与 7(d)可见,WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层磨痕较浅,表面无明显塑性变形,以犁沟形貌为主导,表明二者以磨粒磨损为主要磨损机制. 图 7(e)为 9310 钢基材磨痕表面,形貌与镀铬磨痕表面相似,但黏着磨损较缓和. 图 7(f)为镀铬样品磨痕表面 Cr,Fe,Si 和 O 元素线扫描元素含量分布图,在磨痕

最深处可以检测到大量 Fe 元素,表明铬层已被磨球磨穿. WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层硬度高,有 WC 陶瓷增强,表面强度高,不易发生严重塑性变形,因此,抗磨损性能好. 相比之下,镀铬样品表面硬度较低,为纯 Cr 金属,易发生塑性变形,黏着磨损和磨粒磨损严重,耐磨性不佳.

2.3 腐蚀性能比较

图 8 为盐雾腐蚀 144 h 后试样表面宏观形貌. 从图 8 可见:镀铬样品和 WC-10Co4Cr 涂层的耐盐雾腐蚀性最好,WC-14Co 涂层次之且表面有少量锈迹,而基体和渗碳样品被腐蚀明显,并且渗碳样品更为严重.

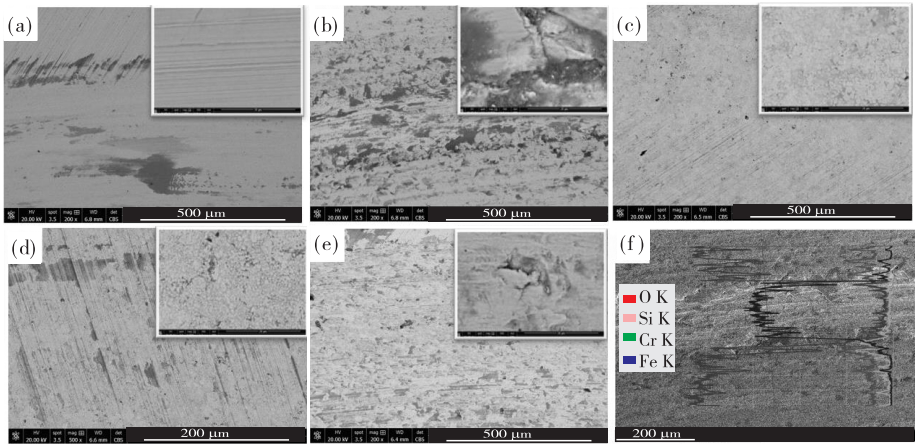


图 7 9310 钢基材及不同表面处理后的磨痕形貌分析

(a) 渗碳层; (b) 镀铬层; (c) WC-14Co 涂层; (d) WC-10Co4Cr 涂层; (e) 9310 钢基体; (f) 镀铬层磨痕元素线扫描

Fig. 7 Analysis of wear tracks morphology of 9310 steel and different surface treatments

(a) carburized layer; (b) chrome plating; (c) WC-14Co coating; (d) WC-10Co4Cr coating; (e) 9310 steel substrate; (f) chrome-plated wear mark element line scan

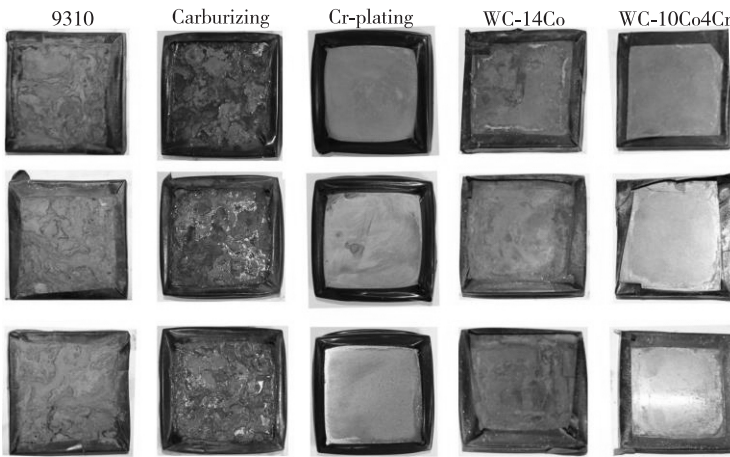


图 8 经过 144 小时中性盐雾测试后 9310 钢及各强化试样表面腐蚀形貌

Fig. 8 Surface corrosion morphologies of 9310 steel and each strengthened sample after 144 hours of NSS test

在盐雾介质中,材料的电极电位很大程度上决定了材料的耐蚀性. 在渗碳样品中,渗碳层如果碳含量过高,则以碳化物形式析出如渗碳体,其电极电位高,与铁素体形成微电池,渗碳体是阴极,铁素体为阳极,铁素体将不断被溶解,因此,产生严重腐蚀^[3]. 镀铬是一种比较传统的耐腐蚀工艺,金属 Cr 表面钝化能提高电极电位,形成致密、稳定、完整的氧化膜,与基体牢固结合,阻止氧气与钢直接接触,从而有效防止或减轻钢的腐蚀. 但是在 144 h 盐雾腐蚀后,部分镀铬样品表面却出现点蚀现象. 这可能与铬层中存在的微裂纹有关(见图 2(b)),腐蚀介质可通过裂纹渗入而优先腐蚀 9310 钢^[6].

9310 钢、WC-14Co 涂层和 WC-10Co4Cr 涂层盐雾腐蚀后表面微观形貌和能谱分析如图 9 所示. 从图 9(a)可见,9310 钢表面疏松,Fe 和 O 为主要组成元素,即铁锈成分. 在湿腐蚀环境中,铁锈次生形成,首先生成 Fe^{2+} ,然后反应生成 Fe_2O_3 ,所以铁锈疏松、多孔、无保护性. 从图 9(b)可见,WC-14Co 涂层表面无明显疏松特征,但在高倍下仍能观察到少量裂纹,未能形成致密保护层,能谱表明其表面以 W,Co 和 O 的氧化物为主. 从图 9(c)可见,WC-10Co4Cr 涂层表面完好,无孔隙、裂纹,这主要是涂层表面致密 Cr_2O_3 氧化膜具有保护作用.

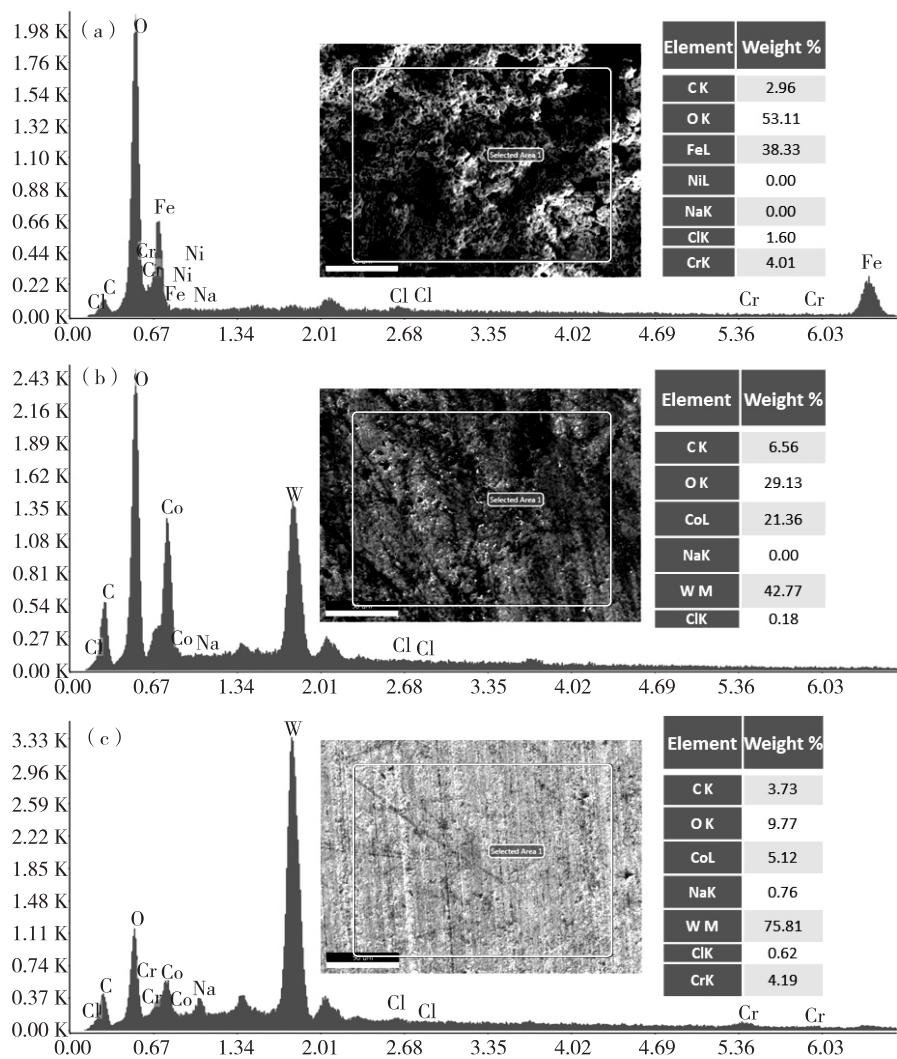


图 9 不同试样经盐雾腐蚀后表面形貌及能谱分析

(a) 9310 钢; (b) WC-14Co; (c) WC-10Co4Cr

Fig. 9 Surface morphology and energy spectrum analysis of different samples after salt spray corrosion

(a) 9310 steel; (b) WC-14Co; (c) WC-10Co4Cr

3 结 论

超音速火焰喷涂制备的 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层致密、硬度高、结合强度高。由于 WC-14Co 和 WC-10Co4Cr 涂层表面强度高,摩擦时不易塑性变形,以磨粒磨损为主,摩擦系数和磨损量小,耐磨性好。硬铬镀层和 WC-10Co4Cr 涂层耐盐雾腐蚀性能优异,表面完好,无明显锈迹,这与样品表面形成的致密保护膜有很大关系。

参考文献:

- [1] ZHANG Jifu, LIU Min, ZHOU Kesong, et al. Tribological behavior of HVOF cermet coatings as alternative to Cr-plating in artificial salt-fog atmosphere [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45 (10):2492-2497.
- [2] ZHOU K S. Characterizations of fatigue and salt spray

corrosion resistance of HVOF sprayed WC-17Co and WC-10Co4Cr coatings on the substrate of 300M steel [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38: 671-676.

- [3] 崔忠圻,刘北兴. 金属学与热处理原理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [4] SCHELL J D. Replacement of chromium electroplating using advanced material technologies on gas turbine engine components[J]. *Plating and Surface Finishing*, 2000, 87: 17-23.
- [5] CHO T Y, YOON J H, CHO J Y, et al. Surface properties and tensile bond strength of HVOF thermal spray coatings of WC-Co powder onto the surface of 420J2 steel and the bond coats of Ni, NiCr, and Ni/NiCr[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203 (20):3250-3253.
- [6] 殷傲宇,邓畅光,张吉阜,等. 超音速火焰喷涂 WC-10Co4Cr 涂层对 30CrMnSiA 钢防护性能的影响[J]. *热喷涂技术*, 2011, 9(3):61-64.

Effect of different surface strengthening treatments on the protective properties of 9310 steel

SU Qi¹, SU Weiming², ZHANG Jifu², JIANG Ping¹, XIAO Gengsheng¹

1. AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412002, China; 2. Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China

Abstract: In order to improve the wear resistance and anti-corrosion performance of 9310 steel, WC-14Co and WC-10Co4Cr coatings were prepared on 9310 steel by supersonic flame spraying technology, and compared with traditional carburizing and Cr-plating. The microstructure, composition and hardness of the samples were investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and micro-hardness test. The friction and wear properties of the samples at room temperature were measured by reciprocating and rotating methods. The corrosion resistance of the samples was compared by salt-spray corrosion. The results show that: WC-14Co and WC-10Co4Cr coatings exhibit excellent performance of dense, high hardness, low friction coefficient, low in wear, and wear resistance. WC-10Co4Cr coating and Cr-plating have favorable performance in anti-corrosion. Above all, WC-10Co4Cr coating is an alternative process to traditional surface treatment of carburizing and Cr-plating in some cases.

Key words: 9310 steel; thermal spraying; friction and wear; corrosion