

## 调质对钴基碳化钨复合涂层疲劳强度的影响

林 晨

(青岛理工大学, 山东 青岛 266033)

**[摘 要]** 由于真空熔结涂层基体的硬度较低, 采用对基体调质处理的方法来提高涂层基体的硬度。然后测量涂层和基体的硬度, 并通过采用旋转弯曲疲劳试验比较涂层试样与未涂层试样的疲劳强度。试验结果表明: 调质处理提高基体的硬度, 而涂层硬度基本不变; 涂层与未涂层试样的 S-N 曲线相互交叉, 在  $N < 3 \times 10^5$  时, 涂层试样的疲劳强度大于未涂层试样, 但在  $N > 3 \times 10^5$  时, 则结果相反。

**[关键词]** 疲劳强度; 钴基合金; 显微硬度; 真空熔烧

**[中图分类号]** TG174.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2004)05-0022-02

## Effects of Hardening and Tempering on Fatigue of Composite Coating for Co-based WC

LIN Chen

(Qingdao Polytechnic University, Qingdao 266033, China)

**[Abstract]** Because the hardness of substrate was low after vacuum melting, the hardness of substrate was increased by hardening and tempering methods. Then hardness of coatings and substrate was measured. By means of bend-rotation fatigue tests, fatigue strength of coating and uncoating specimens was compared after hardening and tempering. The results show that the substrate was increased while coatings were hardly increased. Both S-N curves of coating and uncoating specimens were cross each other. In the  $N < 3 \times 10^5$ , fatigue strength of coating specimens was higher than that of uncoating specimens. But it was reverse in  $N > 3 \times 10^5$ .

**[Key words]** Fatigue strength; Co-based alloy; Microhardness; Vacuum melting

### 0 引 言

为了改善金属材料的表面性能, 采用表面涂层方法提高零件表面的耐磨性、抗蚀性和热疲劳等方面的性能<sup>[1-4]</sup>。本文采用真空熔烧的方法, 在金属表面熔敷一层自熔钴基合金和碳化钨的复合涂层, 得到了比纯钴基合金涂层更耐磨抗蚀的涂层, 而且涂层与基材结合界面仍为牢固的冶金结合<sup>[5]</sup>。有些涂层零件除了磨损外, 同时承受弯矩的作用, 在真空熔烧后, 使涂层母材的强度和硬度降低, 为了提高母材的硬度, 对涂层后的材料进行调质处理。本文研究调质处理对涂层组织结构、硬度和相成分的影响。在现有的文献资料中, 涂层对机械零件的疲劳强度的影响与涂层、基体和涂覆方法相关<sup>[6-8]</sup>。因此, 通过疲劳试验比较调质后涂层与未涂层试样的疲劳强度。同时测量热处理前后涂层的硬度分布, 分析调质对涂层微观组织的影响, 来分析涂层疲劳强度的变化原因, 为实际应用提供参考。

### 1 试验及试验结果

#### 1.1 试验

1) 粉末原料钴基自熔合金与碳化钨粉料, 粒度分别为  $105\mu\text{m}$  和  $42\mu\text{m}$ , 按 7:3 混合, 化学成分见表 1。

表 1 粉末原料的化学成分(质量分数, %)

名称	C	Si	B	Cr	Fe	Ni	W	Co
钴基合金	1.3	3.0	2.0	19.0	3.0	13.0	13	
碳化钨	5.1~5.5					余量	11.0~13.0	

2) 母材 45# 钢

3) 试样制作 疲劳试样为直径  $\phi 9.5\text{mm}$  的大圆弧试样, 先将试验部分加工到  $\phi 9.3\text{mm}$ , 用膏剂法将粉末涂敷于试验段表面, 放入真空炉内熔烧, 对熔烧后的试样进行热处理, 然后加工到标准试样尺寸涂层厚度为  $0.1\text{mm}$ 。同时制作测量显微硬度的试样块。

4) 真空熔烧工艺 将涂敷合金粉末的试样放入真空炉内熔烧, 真空度小于  $50\text{Pa}$ , 加热温度为  $1100^\circ\text{C}$ , 并保温  $5\text{min}$ , 然后随炉自然降温到  $100^\circ\text{C}$  左右时出炉。

5) 试样热处理 淬火:  $830^\circ\text{C}$  后水冷; 高温回火:  $560^\circ\text{C}$  保温  $2\text{h}$  后随炉冷却。

[收稿日期] 2004-02-25

[作者简介] 林晨(1962-), 男, 江西南昌人, 青岛理工大学副教授, 工学博士, 从事机械结构强度的研究。

1.2 试验结果

1) 疲劳试验在弯曲疲劳机上进行,做了4~5级载荷的疲劳试验,每级载荷3~5根试样,试验结果如表2,并绘出S-N曲线进行比较,见图1。根据试验结果,在相同的寿命下,涂层试样的承载能力比未涂层试样高出100MPa左右,合金涂层抗疲劳能力大于正火45<sup>#</sup>钢的。

表2 涂层试样疲劳试验结果

载荷/MPa	未涂层试样					涂层试样			
	480	451	427	407	385	506	441	392	369
疲劳寿命 /N(×10 <sup>4</sup> )	2.48	6.25	21.2	52.5	1000	6.68	17.76	71.86	1000

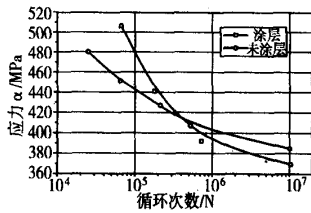


图1 涂层试样与未涂层试样疲劳寿命的比较

2) 测量涂层和基体的洛氏硬度,在熔烧状态下,涂层和基体分别为45.9HRC和17.8HRC;调质处理后,涂层和基体分别为48.5HRC和27.4HRC。测量母材到涂层的显微硬度的分布,测试条件:载荷为50g,保压5s,测量结果见图2所示。

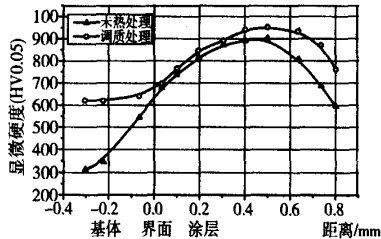


图2 复合涂层沿深度方向的显微硬度分布

3) 涂层的微观组织结构见图3。

4) 用能谱仪测量熔烧后涂层中Ni基合金和WC硬质相所含元素的质量分数,见表3。

表3 钴基合金和WC硬质相中主要元素(质量分数,%)

组织状态	C	Si	Fe	Cr	Ni	Co	W
钴基合金	熔烧	14.490	2.595	8.3	4.85	16.36	余量
	调质	8.763	3.091	16.174	6.422	13.458	余量
块状相	熔烧	11.38	16.93	0.621	10.833	5.873	14.644
	调质	9.76	16.078	3.562	8.334	4.873	13.23

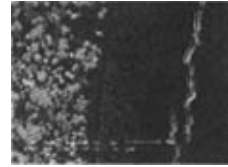
2 讨论

由涂层和基体的洛氏硬度测量结果,调质处理较大幅度提高了母材的硬度,但对涂层影响不大。在复合涂层中,显微硬度沿深度方向硬度不均匀,靠近界面处硬度较低,这是由于在熔烧



a 熔烧状态

b 调质处理



c 基体中的裂纹

图3 涂层微观组织 SEM 照片

时WC上浮,在靠近界面的涂层中WC含量较低,表现为硬度较低;在涂层表面的硬度较低,因为在熔烧时,合金中的杂质和WC上浮,在涂层表面区域易形成疏松组织、缺陷和微裂纹,使涂层表面的硬度下降。这种硬度分布有利于涂层性能的体现,在界面处没有硬度的跳跃,硬度为连续过渡,使得涂层不易剥落。表面的缺陷和裂纹可通过加工去除,不影响涂层的使用性能。对涂层的硬度及其分布影响不大,因为合金的相变温度在1000℃左右,钢的常规热处理温度无法使涂层的组态发生变化,对涂层的性能没有影响。

由图3涂层SEM照片观察,熔烧涂层组织主要是由合金基体、碳化钨和碳化钨与钴基合金相互扩散形成的块状复相化合物组成,调质处理使得熔烧时未溶解碳化钨溶解,已溶解的块状相聚集,并形成更大的块。同时各相的成分也发生变化,在调质处理后,涂层中Fe的含量增加,这是由于在热处理时,基体中的Fe进一步向涂层扩散;而C和Ni含量下降是由于调质时,产生脱碳和向基体扩散所致;Cr在合金中增加,在块状相中减少,说明Cr的化合物由块状相向合金中扩散。

比较调质处理后涂层试样与未涂层试样的疲劳强度,大约在 $3 \times 10^5$ 处,两者的S-N曲线相交,当 $N < 3 \times 10^5$ 时,涂层试样的疲劳强度大于未涂层试样;当 $N > 3 \times 10^5$ 时,涂层试样的疲劳强度小于未涂层试样。在 $N < 3 \times 10^5$ 时,涂层试样的疲劳强度大的原因,首先涂层合金硬度大于基体的硬度,金属的疲劳极限与屈服强度成正比关系,而屈服强度与硬度也同样成正比关系,涂层试样相当于在较软的基体上包了一层硬的“合金外壳”,它能承受较大的载荷,降低了试样的形变程度,减少循环载荷对试样的疲劳损伤。其次,从微观分析,涂层合金中含较高的B和Si元素,它们的原子比Co原子小得多,易于扩散到合金中,使金属的晶格发生畸变,阻碍晶格的位错运动,推迟疲劳位错包的形成。再者钴基合金中加入30%WC,从能谱仪测试的结果分析,有部分WC溶解到周围的钴基合金中,特别在调质处理后,大部分碳化钨与钴基合金相互扩散,形成含钨的较大的块状复相化合物,具有较高的硬度,并与合金基体紧密的结合在一起,弥散在钴基合金中,它们对于位错运动产生“钉扎”现象,阻碍位错运

(下转第34页)

低甚至镀速为零。这就是试验中出现的随  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  增加, 镀液镀速曲线出现极值的原因。

### 2.2.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 稳定镀液的机理

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  稳定镀液的机理符合吸附理论。当镀液中加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  时,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  可能被镀液中胶粒或微粒吸附, 但也有可能吸附在被镀基体表面上。由于微粒和胶粒十分细小, 表面活性大, 数量多, 且在镀液中分布弥散均匀。因此  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  会优先吸附在镀液中胶粒和微粒表面上。吸附了  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的微粒, 一方面降低了微粒的活性, 另一方面本身又无催化活性, 因此, 不利于镍磷共镀中次磷酸根离子的脱氢反应, 从而阻止了以镀液中微粒为核心发生  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的还原反应。这样就起到稳定镀液的作用。与稳定剂  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  类似,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  也会吸附到被镀工件表面上, 抑制镍磷在工件表面共沉积, 随  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  含量的增加, 镀速曲线也会出现极值现象。

## 3 结 论

本文主要研究了  $\alpha$ - $\alpha'$  联吡啶, 稳定剂 B、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KIO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  对镀液的稳定性的影响, 根据试验研究结果得出如下结论:

- 1) 微量的稳定剂对镀液的稳定性有决定性的影响。
- 2) 不同稳定剂对镀液镀速的作用规律:  $\alpha$ - $\alpha'$  联吡啶, 稳定剂 B、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  对镀液镀速作用服从同一规律, 即随着稳定剂浓度的增加, 镀速先增加至最高值, 然后再下降。随着

(上接第 23 页)

动。另外, 在涂层萌生裂纹之后, 含钨块状复相化合物同样能够减缓裂纹的扩展速率。在  $N > 3 \times 10^4$  时, 涂层试样的疲劳强度下降的原因, 首先在靠近界面的基体上出现热应力裂纹, 其次是涂层的熔铸状态, 内部的缺陷较多。在高周疲劳时, 涂层中的缺陷和基体中的裂纹均可作为萌生疲劳裂纹的源点, 而在高周疲劳时, 试样的形变较小, 涂层对减小变形的作用不明显, 没有发挥涂层阻碍疲劳裂纹扩展的作用。从微观分析, 在涂层中的块状硬质相, 它们的韧性较差, 对高周疲劳裂纹阻碍不明显; 而且高周疲劳裂纹源主要是材料内的缺陷和裂纹。

## 3 结 论

- 1) 调质处理能够提高母材的硬度, 对涂层的硬度及硬度分布基本没有影响。
- 2) 调质处理使得熔铸时未溶解碳化钨溶解, 已溶解的块状相聚集, 并形成更大的块, 而且改变了合金基体和块状相的成分。同时使得靠近界面的基体上出现热应力裂纹。
- 3) 当  $N < 3 \times 10^4$  时, 涂层试样的疲劳强度大于未涂层试样; 当  $N > 3 \times 10^4$  时, 涂层试样的疲劳强度小于未涂层试样。

$\text{KIO}_3$  浓度的增加, 镀速降低。

### 3) 不同稳定剂对镀液稳定性的作用规律

(1) 稳定剂 B、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  对镀液的稳定性服从同一规律, 即随着稳定剂浓度的增加, 镀液由不稳定  $\rightarrow$  稳定性增强  $\rightarrow$  稳定。

(2) 吡啶在含量为 0 ~ 12mg/L 的范围内不能使镀液稳定, 因此不能将其作稳定剂单独使用。

(3)  $\text{KIO}_3$  在 3 ~ 16 mg/L 的范围内使镀液稳定, 其中有一最高值。

4) 综合上述稳定剂对镀速和稳定性两方面影响, 比较后得到较合适的稳定剂添加用量范围如下: 稳定剂 B 为 1 ~ 2mg/L;  $\text{KIO}_3$  为 6 ~ 10mg/L;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  为 2.5mg/L;  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  为 1 ~ 2mg/L。

### [参 考 文 献]

- [1] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 1 ~ 20
- [2] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 10 ~ 30
- [3] 聂书红. 复合络合剂、稳定剂及加速剂在酸性镍磷共镀中作用规律研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2003.
- [4] 丁学宜. 高稳定化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 表面技术, 2001, 29(1): 6 ~ 8
- [5] 李宁. 化学镀镍液的长寿命技术[J]. 电镀与精饰, 2001, 23(1): 18 ~ 22
- [6] 高进. Ni-P 合金化学镀非晶态合金的耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2001, 30(5): 36 ~ 38

### [参 考 文 献]

- [1] 林晨, 黄新波, 林化春, 等. 真空熔烧 Co 基合金-WC 复合涂层耐磨性研究[J]. 机械工程材料, 2003, 27(6): 40 ~ 42
- [2] 王俊英, 闫石, 焦耀斌. 真空熔烧镍基合金-碳化钨复合涂层抗热疲劳性能的研究[J]. 热加工工艺, 2001, (1): 14 ~ 16
- [3] Sobolev V V, Guilemany J M, Miguel J R, et al. Investigation of the development of coating structure during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying of WC-Ni powder particles [J]. Surface and Coating Technology, 1996, (82): 114 ~ 120
- [4] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings [J]. Wear, 1999, (225 ~ 229): 789-798
- [5] 林化春, 丁润刚. 镍基合金-碳化铬复合涂层固体界面的结合问题. 钢铁研究学报, 1996, 8(1): 33 ~ 36
- [6] 杨仲略, 汪复兴, 程荫芋. 真空熔烧 Ni 基合金涂层的力学性能研究. 清华大学学报, 1999, 39(8): 1 ~ 4
- [7] 林晨, 王德俊, 林化春, 等. 镍基-碳化铬硬面复合涂层的疲劳强度 [J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(6): 69 ~ 71
- [8] 林晨, 林化春, 王德俊. 真空熔烧 Ni 基合金-WC 复合涂层疲劳强度的研究 [J]. 表面技术, 2003, 32(2): 15 ~ 18