

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.10.005

TC2、TC6表面喷涂 WC-17Co 与电镀铬耐磨性能对比

杨堃^{1*}, 张明², 孙小岚¹

(1. 沈阳飞机工业(集团)有限公司, 辽宁 沈阳 110850; 2. 空军装备部驻沈阳地区第一军事代表室, 辽宁 沈阳 110031)

摘要: TC2、TC6 钛合金是航空领域中常用的选材, 为了增加钛合金配合表面的耐磨性能, 对钛合金表面进行超音速火焰喷涂碳化钨, 研究对比 TC2、TC6 钛合金表面喷涂 WC-17Co 和镀硬铬的摩擦性能。结果表明: 表面喷涂 WC-17Co 可获得致密表面, 孔隙率小于 0.5%, 同时耐磨性能显著提高。

关键词: WC-17Co; 电镀铬; 钛合金; 耐磨性

中图分类号: TG669

文献标识码: A

Wear Resistant Comparison of Spraying WC-17Co Coating and Chromium Plating on the Surface of TC2 and TC6

YANG Kun^{1*}, ZHANG Ming², SUN Xiaolan¹

(1. AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850, China; 2. Air Force Equipment Department First Military Representative Office in Shenyang, Shenyang 110031, China)

Abstract: TC2 and TC6 titanium alloys are commonly used in the aerospace field. In order to increase the wear resistance of titanium alloy mating surface, the surface of titanium alloy was sprayed with supersonic flame tungsten carbide, and the friction properties of TC2 and TC6 titanium alloy by spraying WC-17Co and hard chromium plating were compared. The results showed that a compact surface can be obtained by spraying WC-17Co, the porosity was less than 0.5%, and the wear resistance was significantly improved.

Keywords: WC-17Co; chromium plating; titanium alloy; wear resistance

钛合金具有低密度、高比强度和比模量等优势, 在航空航天、医疗、化工等领域的应用日益广泛。然而, 由于耐磨性差限制了其在摩擦构件中的应用^[1-2]。摩擦磨损在工程实践中是非常普遍的现象, 其中以磨粒磨损所造成的危害最大。在所有因磨损而失效的零部件中, 磨粒磨损大约为 40%~50%^[3-4]。如何有效地提高钛合金的耐磨性已成为诸多学者研究的热点^[5]。

航空领域常在钛合金表面电镀铬来增加表面耐磨性^[6], 但是铬层多孔, 与钛合金基体结合力较差,

磨削过程中容易出现“爆皮”。碳化钨熔点高、硬度高、耐腐蚀性强, 是一种常用的整体和表面强化修复用耐磨材料^[7-8]。根据钛合金电镀铬零件的使用特点, 开展钛合金零件上涂覆由 WC 和 Co 等成分组成的合金涂层(简称 WC-17Co 合金涂层), 碳化钨涂层的高硬度与钛及钛合金的耐磨需求相契合, 在钛表面制备碳化钨涂层可以大幅提高其耐磨性和硬度, 满足其在重载荷条件下的使用需求^[9]。本文在 TC2 或 TC6 表面喷涂 WC-17Co, 得到孔隙率低, 表面致密的碳化钨涂层, 并与电镀硬铬进行耐磨性对比, 探

收稿日期: 2020-12-13

修回日期: 2021-02-14

通信作者: 杨堃(1986—), 男, 硕士研究生, 高级工程师, 从事表面处理工作。email: hahayangkun@163.com

索应用钛合金 TC2、TC6 表面超音速火焰喷涂 WC-17Co 技术代替电镀硬铬的可能性。

1 实验

1.1 材料

TC2 和 TC6 都是 $\alpha+\beta$ 型钛合金, TC2 成分为 Ti-4Al-1.5Mn, 具体成分见表 1 所示, TC6 的具体成分见表 2。WC-17Co 粉成分为: 83 wt% WC, 17 wt% Co。

表 1 TC2 化学成分

Tab.1 Chemical composition of TC2

元素	Ti	Fe	C	N	H	O	Cr	Mn	Al	V	其他杂质
含量/(wt%)	余量	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.012	≤ 0.15	—	0.8 ~ 2.0	3.5 ~ 5.0	—	≤ 0.1

表 2 TC6 化学成分

Tab.2 Chemical composition of TC6

元素	Ti	Fe	Mo	Cr	Al	Si	C	N	H
含量/(wt%)	余量	0.2 ~ 0.7	2.0 ~ 3.0	0.8 ~ 2.3	5.5 ~ 7.0	0.15 ~ 0.40	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.015

1.2 涂层的制备

1.2.1 碳化钨涂层

用丙酮、汽油或者有机溶剂清洗 TC2、TC6 钛合金基材表面以除油, 该除油与镀铬相同, 再进行钝化处理, 钝化在 45 % ~ 60 % 硝酸中进行, 然后采用 Metco 的超音速火焰喷涂设备 DJ2700, 以 WC-17Co 为喷涂粉末, 将试片装在合适的夹具上, 安装至可调节转速的转台上。在喷涂过程中, 试片基体温度不应超过 148 °C, 喷涂距离(喷枪出口与工件之间的距离)应保持 300 mm \pm 6.3 mm 不变, 允许有 \pm 6.3 mm 的波动。金相及孔隙率试样的厚度为 21 ~ 48 μ m。耐磨试样喷涂厚度 80 ~ 100 μ m。喷涂工艺参数为: 空气压力 0.5 MPa, 丙烷压力 0.8 MPa, 次燃料压力 0.4 MPa, 喷涂距离 140 mm。

1.2.2 镀铬处理

对待镀表面进行清洗后, 在硫酸和盐酸体积比为 1:5 的混合溶液中进行氢化处理(即在酸溶液中活化表面), 然后进行乳白铬(即在钛合金表面电镀形成厚度较薄的打底层), 乳白铬在铬酸酐为 80 ~ 150 g/L, 硫酸 2 ~ 3 mL/L, 温度 70 ~ 90 °C 下电镀层

厚度 10 μ m 左右后, 在铬酸酐 100 ~ 200 g/L, 硫酸 2 ~ 3 mL/L, 温度 40 ~ 50 °C 下镀硬铬。耐磨试样镀硬铬厚度为 80~100 μ m。

1.3 表征与性能测试

1.3.1 外观、金相及孔隙率

按图 1 所示, 从试样截取金相试片, 固定试样, 使切割工具先通过涂层以降低涂层产生的损伤。涂层应均匀, 无裂纹和分层, 涂层与基体界面无分离等现象; 采用特定的图像分析软件 Leica 分析涂层的孔隙率。

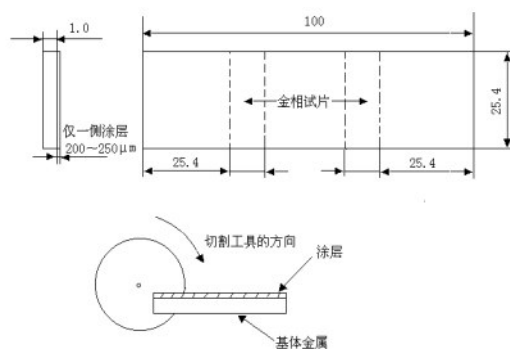


图 1 金相试样尺寸图及制样切割方式

Fig.1 Size drawing of metallographic specimen and its cutting method

1.3.2 耐磨性

摩擦磨损实验采用球-面接触干摩擦方式, 上试样为直径 4 mm 的 GCr15 钢球, 硬度 ≥ 60 HRC。下试样尺寸为 $\phi 24$ mm \times 7.8 mm。实验条件为: 摩擦频率 20 Hz, 摩擦行程 2000 μ m, 摩擦载荷 150 N, 摩擦时间为 5 min。

TABER 实验: 每组实验件 3 件, 实验前清洗和称重, 涂层表面存在一定厚度的疏松层, 在正式耐磨实验前, 先进行预磨处理, 由于需要转超过 1000 r, 因此, 预磨 50 r 后正常摩擦, 预磨时间为 1 h, 之后称重(M_0), 实验进行 10000 r 后, 称重(M_1)记录, 计算涂层的磨损量。

结合强度使用断胶法测试, 拉伸涂有胶的试片, 结合面积 506 mm², 进行 6 组实验, 拉伸力最小为 37000 N, 实际拉伸强度 73.12 MPa, 均在胶面产生断裂, 并无涂层的分离, 说明涂层结合强度大于 73.12 MPa。

2 结果与讨论

2.1 金相及孔隙率

钛合金喷涂碳化钨涂层的典型显微截面形貌如

图2所示。由图2中可以看出:碳化钨涂层均匀致密,无未熔颗粒;涂层与钛合金基体界面结合良好,无界面污染物或夹杂;截面未出现微裂纹。不同底材的钛合金喷涂碳化钨涂层并无太大影响。

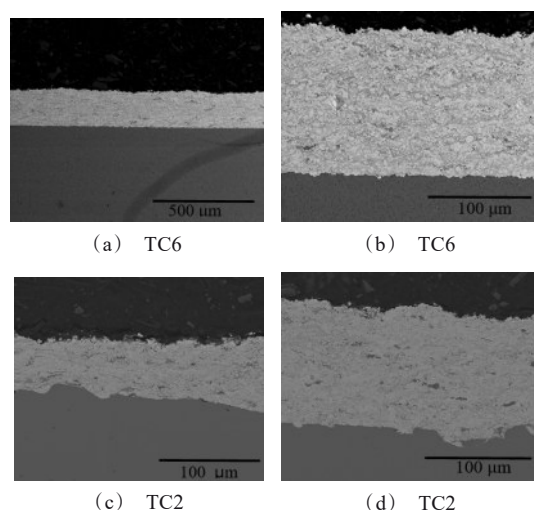


图2 钛合金 TC6、TC2 喷涂碳化钨涂层的典型截面显微形貌

Fig.2 Micro morphologies of typical cross section of TC6 and TC2 spraying WC coatings

涂层孔隙率测试值见表3。由表3可以看出,所喷涂碳化钨涂层的孔隙率均小于0.5%。镀铬层孔隙率高于碳化钨层。平均孔隙率是碳化钨的2倍,说明镀铬层多孔不够致密。

表3 碳化钨涂层孔隙率

Tab.3 Layer porosity of WC coating

项目	基体材料	孔隙率/%					
		1	2	3	4	5	平均值
喷涂碳化钨	TC2	0.28	0.34	0.37	0.30	0.42	0.34
	TC6	0.39	0.42	0.30	0.34	0.36	0.36
镀铬	TC2	0.68	0.64	0.72	0.69	0.72	0.69
	TC6	0.79	0.73	0.71	0.74	0.75	0.74

钛合金电镀铬层的典型显微形貌如图3所示。由图3中可以看出:电镀铬层虽然具有较好的致密度,在镀层与钛合金基体界面之间有明显的缺陷和夹杂存在。由于铬层多孔疏松,呈网格状,容易在孔隙中存留夹杂和缺陷,从而对镀层的结合强度等性能造成影响,碳化钨涂层结合强度大致为70 MPa,而电镀铬层结合强度只有30 MPa左右。

钛合金喷涂碳化钨涂层的涂层形貌及EDS图,如图4所示。耐磨主要成分为WC元素组成。图4中可以看出,涂层并没有夹杂,涂层均匀。其中,碳含量1.87%,钨含量1.93%,钴含量0.30%,表层增强相主要以碳化钨形式存在,是耐磨的主要成分。

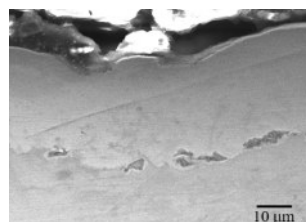
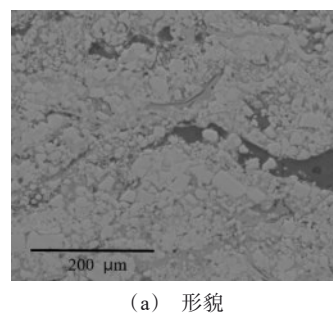
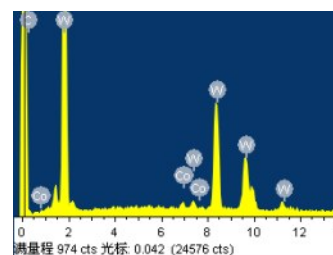


图3 钛合金电镀铬层的显微截面形貌

Fig.3 Typical cross section morphology of chromium electroplating on titanium alloys



(a) 形貌



(b) EDS

图4 钛合金喷涂碳化钨涂层形貌及EDS图

Fig.4 Morphology and EDS diagram of carbonized dock coating sprayed on titanium alloys

2.2 耐磨性能

2.2.1 Taber摩擦实验

采用Taber实验机进行的耐磨,基材均使用TC2,实验结果见表4。结果表明,电镀铬涂层的磨损量比高速火焰喷涂涂层磨损量高一个数量级。碳化钨涂层磨损性能明显优于镀铬层。

2.2.2 球盘摩擦实验

TC2和TC6钛合金喷涂碳化钨涂层与电镀铬层

的摩擦系数如图 5 所示。由图 5 中可以看出:镀铬层摩擦系数在摩擦初期急剧上升,随后下降,但在摩擦第二阶段“磨合期”摩擦系数波动较大,略有上升,随后趋于平稳,基本维持在 0.7~0.8 范围内波动,这与镀铬层厚度较薄且脆性较大有关,摩擦接触一瞬间,点-面接触的摩擦条件,造成镀层在瞬时受到很大的压力,很容易造成涂层发生开裂,从而造成镀层表面存在一定的微裂纹,在“跑和”期摩擦系数急剧上升,随着摩擦过程的进行,基于镀铬工艺特点决定其组织内部存在贯穿性微裂纹,这些微裂纹在摩擦过程中很容易被摩擦副剪切而产生磨屑,磨屑一般硬度较高,尺寸较小,但与基体材料产生磨屑不同,镀层磨屑很难在一定热量聚集条件下转换成氧化膜,反而会引起镀层进一步发生刮擦,因此会出现“磨合”期镀层摩擦系数略有上升,随着摩擦过程的进行,镀层表面被反复碾压而变得较为平整、光滑,摩擦系数基本会保持在一定范围内稳定波动,这也是摩擦的“稳定期”。整体分析镀层摩擦系数在 0.7~0.8 范围内变化。对比而言,碳化钨涂层在摩擦过程中摩擦系数变化较为平缓,碳化钨涂层摩擦性能较为稳定,优于镀铬层。

表 4 Taber 耐磨性实验结果

Tab.4 Test results of wear resistance

涂层类型	试样编号	试样原始重量 M_0/g	1 万转后试样重 M_1/g	磨损量 $\Delta M/mg$
喷涂 WC17Co	1	168.6254	168.6213	4.1
	2	167.3534	167.3485	4.9
	3	167.3918	167.3872	4.6
电镀硬铬涂层	1	161.8848	161.8524	32.4
	2	160.6517	160.6126	39.1
	3	163.4249	163.3897	35.2

图 6 为 TC2 和 TC6 钛合金喷涂碳化钨涂层与电镀铬层摩擦形貌对比图。由图 6 中可以看出:碳化钨涂层磨痕宽而浅,而硬铬镀层磨痕窄而深。通过计算分析可知:TC2 钛合金喷涂碳化钨涂层磨痕深度为 0.975 μm ,磨痕宽度为 774 μm ;TC6 钛合金喷涂碳化钨涂层磨痕深度为 1.18 μm ,磨痕宽度为 876 μm ;TC2 钛合金硬铬镀层磨痕深度约为 3.27 μm ,宽度约为 381 μm ;TC6 钛合金硬铬镀层磨痕深度约为 3.5 μm ,宽度约为 446 μm 。

图 7 为 TC2 和 TC6 钛合金喷涂碳化钨涂层与电镀铬层磨损量对比图。可以看出:碳化钨涂层的磨

损量明显低于硬铬镀层的磨损量。表 5 与图 6 碳化钨涂层的磨损失重约 0.12 mg,硬铬镀层的磨损失重约 0.6 mg,碳化钨涂层的耐磨性是硬铬镀层耐磨性的 5 倍。此外,电镀铬层的厚度约为 25 μm ,制备厚度 200 μm 以上镀层所需时间长且容易产生裂纹及剥落等情况,而碳化钨涂层在保证结合强度的前提下可以快速制备较厚的镀层,更有利于保护基体,因此喷涂碳化钨涂层比电镀铬层具有显著的优越性。

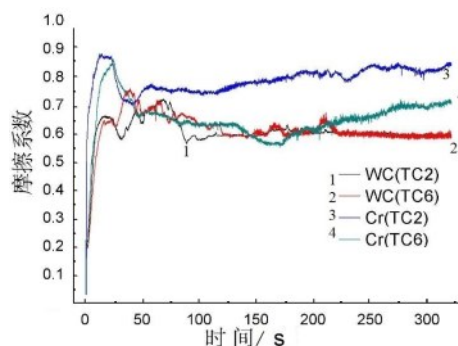


图 5 碳化钨涂层(WC)与硬铬镀层(Cr)摩擦系数对比图

Fig.5 Friction coefficient comparison chart between WC and Cr

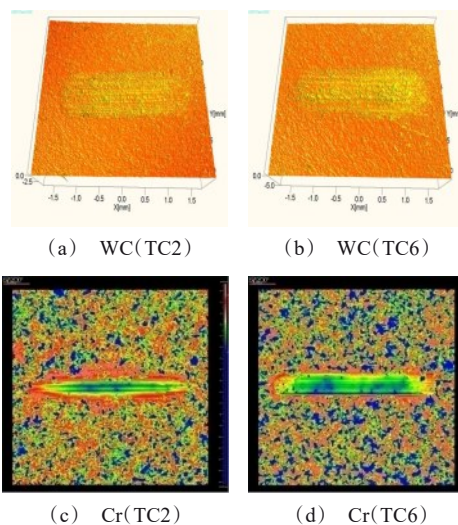


图 6 碳化钨涂层(WC)与硬铬镀层(Cr)磨痕特征分析

Fig.6 Analysis of wear scar characteristics of WC and Cr coatings

碳化钨涂层中起到耐磨作用的主要是 WC 相,WC 致密的表面以及硬质的形态使其耐磨性能明显优于镀硬铬。在磨损过程中,硬度较低的基体材料在被磨损后,露出的 WC 颗粒起到支撑和阴影保护

效果,增强了耐磨性;同时,WC颗粒在磨损中剥落形成的颗粒亦会造成材料表面的微犁沟。

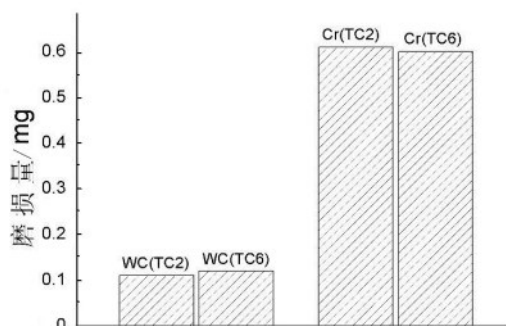


图7 碳化钨涂层(WC)与硬铬镀层(Cr)磨损量对比图

Fig.7 Comparison charts of wear amount of WC and Cr coatings

表5 摩擦实验涂层质量变化

Tab.5 Change of coating quality in friction test

序号	涂层名称	实验前 涂层重量/g	15 min 涂层重量/g	30 min 涂层重量/g	15 min 内涂层重量变化/mg	30 min 内涂层重量变化/mg
1	2005NS-1	88.18728	88.18697	88.18631	-0.31	-0.97
2	2005NS-2	88.69538	88.69427	88.69406	-1.11	-1.32
3	镀铬1 (20N)	87.90102	87.89168	87.87794	-9.34	-23.08
4	镀铬2	87.97645	87.95486	87.93816	-21.59	-38.29

3 结论

(1)钛合金喷涂碳化钨涂层的微观组织优于电镀铬层,喷涂碳化钨涂层均匀致密,与基体结合良好,而电镀铬层在界面处有明显的缺陷和夹杂存在。

(2)钛合金喷涂碳化钨涂层的耐磨性能优于电镀铬层,喷涂碳化钨涂层的磨损量为电镀铬层1/5左右。

(3)航空耐磨应用方面可在钛合金表面喷涂碳化钨作为镀硬铬取代工艺。

参考文献

[1] 郭华锋,李菊丽. TC4钛合金表面等离子喷涂Ni基WC涂层的组织及性能分析[J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 21-28.

Guo H F, Li J L. Microstructure and performance of Ni-based WC coating prepared by plasma spraying on TC4 titanium alloy surface[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(2): 21-28 (in Chinese).

[2] 李博. 一种钛合金零件异形面喷涂碳化钨工艺研究[J]. 焊接技术, 2017, 46(12): 50-52.

Li B. Study on fatigue performance of joint in bainite and pearlescent rail by flash butt welding[J]. Welding Technology, 2017, 46(12): 50-52 (in Chinese).

[3] 王群, 屈帮荣, 唐墨胖, 等. 超音速火焰喷涂碳化钨-钴涂层磨粒磨损行为[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1920-1928.

Wang Q, Qu B R, Tang Z X, et al. Abrasive wear behavior of WC-Co coating deposited by high velocity oxygen flame process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1920-1928 (in Chinese).

[4] Xue Q J. Progress in Chinese tribology research and application[J]. Science and Technology Review, 2008, 26(23): 1.

[5] 何奖爱, 王玉玮. 材料磨损与耐磨材料[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2001: 4-5.

[6] 汤智慧, 王长亮, 贡兴嘉, 等. 电镀硬铬工艺对TC6钛合金性能的影响研究[J]. 航空材料学报, 2012, 4: 20-25.

Tang Z H, Wang C L, Gong X J, et al. Effects of hard chromium electroplating on performance of TC6 titanium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 4: 20-25 (in Chinese).

[7] 裴延波. WC-Co涂层的发展现状与展望[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2011, 28(1): 1-4.

Pei Y B. Development status and prospect of WC-Co coating[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2011, 28(1): 1-4 (in Chinese).

[8] 白智辉, 高峰, 王大峰, 等. 不同颗粒度碳化钨的WC-17Co等离子涂层组织及摩擦学特性研究[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(3): 48-53.

Bai Z H, Gao F, Wang D F, et al. Research on different particle size of tungsten carbide on organization and the tribological characteristics of plasma sprayed WC-17Co coating[J]. Thermal Spray Technology, 2015, 7(3): 48-53 (in Chinese).

[9] 姬寿长, 李争显, 李京龙, 等. 钛表面厚碳化钨涂层研究进展[J]. 钛工业进展, 2018, 35(6): 20-25.

Ji S C, Li Z X, Li J L, et al. Research status quo of thick WC coating on titanium alloy surface[J]. Titanium Industry Progress, 2018, 35(6): 20-25 (in Chinese).