

大型风电轴承滚道表面激光熔覆马氏体不锈钢涂层显微组织及性能研究

冯育磊¹, 张训国², 叶晋³, 侯晓东³, 冯悦娇¹, 冯凯¹, 李铸国^{1*}

¹上海交通大学上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240;

²上海航天动力技术研究所, 上海 200240;

³广东(东莞)材料基因高等理工研究院, 广东 东莞 523808

摘要 风电轴承滚道是风电设备的核心部件之一, 恶劣的工作环境对其表面耐磨性、耐腐蚀性提出了严苛的要求。为改善轴承滚道表面性能, 采用激光熔覆技术在大型风电轴承滚道模拟件表面制备了厚度大于 3 mm 的高硬度无裂纹的马氏体不锈钢涂层, 对其显微组织、凝固过程及残余应力进行了研究, 并将其硬度、耐磨性、腐蚀性与传统感应淬火 42CrMo 轴承滚道进行了对比。结果表明, 马氏体不锈钢涂层基体组织主要为马氏体与少量的残余奥氏体, 在晶间分布着 M_2B 及 $M_{23}C_6$ 等增强相。涂层的显微硬度超过 800 HV, 是感应淬火 42CrMo 硬度 (650 HV) 的 1.2 倍。在相同磨损条件下, 涂层的磨损量仅为感应淬火 42CrMo 磨损量的 50%。而在质量分数为 3.5% 的 NaCl 盐雾腐蚀环境中, 涂层的腐蚀速率较感应淬火 42CrMo 的腐蚀速率降低了 68.8%。

关键词 激光技术; 材料; 激光熔覆; 马氏体不锈钢; 残余应力; 摩擦磨损; 盐雾腐蚀

中图分类号 TG 174.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.2202006

1 引言

风能作为一种可再生、清洁的新能源具有满足世界能源需求的巨大潜力^[1]。风力发电机一般工作在海上、戈壁等恶劣环境中, 这对风电设备尤其是风电轴承及其滚道表面的耐磨性、耐腐蚀性提出了高要求^[2]。此外, 由于风电轴承的载荷较大, 非旋转时轴承可能会引起轴承滚道的塑性变形, 当塑性变形量小于零件直径的 $1/10^4$ 时不会对使用造成影响, 否则可能会降低风电轴承的使用寿命^[3]。而滚道表面的承载能力与硬化层深度有关, 较浅的硬化层深度则容易造成滚道表面的塑性变形。根据有关规定, 轴承滚道表面的硬度需达到 55~62 HRC, 且硬化层深度需要超过 3 mm。42CrMo 作为风电轴承及其滚道常用的材料, 具有高的强韧性与优异的抗疲劳性能^[4]。但是由于 42CrMo 硬度较低 (350~450 HV^[5]), 因此需要对 42CrMo 滚道表面进行强化处理, 以满足其在风电设备中的使用要求。感应淬火作为 42CrMo 材料常用的表面处理技术, 已在实际生产中得到广泛的应用。但是, 由于淬火深度有限, 淬火软带及可能出现的淬火裂纹等问题限制了我国大型风电轴承的自主研发^[6-8]。此外, 大型风电轴承主要工作在海上, 这对轴承材料的耐腐蚀性提

出了较高的要求。而 42CrMo 作为低合金中碳钢, 其耐海水腐蚀能力较差, 需要对其表面进行防腐处理, 这增加了制造成本^[9]。

激光熔覆技术作为一种先进的表面强化技术, 具有冷却速率高、热输入小、稀释率低等优点^[10-11], 可以在不影响基体性能的情况下实现风电轴承表面的强化, 是提高风电轴承表面耐磨性、耐腐蚀性的重要技术。马氏体不锈钢具有较高的硬度及优异的耐腐蚀性能, 常用于激光熔覆中^[12-14]。王彦芳等^[15]采用激光熔覆技术在 35CrMo 合金钢表面制备出马氏体不锈钢涂层, 其硬度在 500 HV 左右。朱红梅等^[16]通过回火处理改善了 420 马氏体不锈钢熔覆层的组织与性能, 经回火处理后 420 马氏体涂层的硬度高达 556.7 HV。但是尚无关于硬度超过 800 HV 且熔覆层厚度超过 3 mm 的适用于风电轴承表面的强化马氏体不锈钢涂层的报道。4Cr13 不锈钢作为一种具备高硬度与高耐磨性的马氏体不锈钢, 在生产生活中已被广泛应用^[17]。然而, 其硬度为 500~600 HV, 并不能满足风电轴承的使用要求, 因此需要对其成分进行调整, 从而获得高硬度无裂纹的马氏体不锈钢涂层。最近研究发现, 硼元素的加入有利于在钢中生成 M_2B 和 $M_{23}(C, B)_6$ 等高硬度增强相, 从而显著提升钢的硬度与强度^[18-20]。

收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-02-08; 录用日期: 2022-03-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB0407300)、广东省引进创新创业团队项目(2016ZT06G025)

通信作者: *lizg@sjtu.edu.cn

而增强相的类型一般与 $B'/(B'+C')$ (其中 B' 为硼元素质量, C' 为碳元素质量) 有关: 如果 $B'/(B'+C')$ 为 0.50~0.65, 则涂层中的增强相主要为 $M_3(C, B)$; 而当 $B'/(B'+C')$ 超过 0.65 时, 涂层中会出现高硬度的 M_2B 硼化物^[21]。

基于上述分析, 本文选用硼调控的 4Cr13 不锈钢马氏体粉末, 制备出多层多道厚度超过 3 mm 的高硬度无裂纹涂层。对其显微组织、凝固过程及残余应力等进行了研究, 分析对比了其与传统感应淬火 42CrMo 表面在硬度、摩擦磨损及耐盐雾腐蚀等性能上的差异, 并在预热条件下采用该粉末在直径为 1 m 的风电轴承滚道

表 1 基材化学成分

Table 1 Chemical compositions of substrate

Chemical composition	C	Mo	Si	Mn	Cr	P	S	Fe
Mass fraction / %	0.430-0.450	0.200-0.230	0.300-0.310	0.720-0.740	1.120-1.150	<0.018	<0.008	Bal.

表 2 熔覆粉末化学成分

Table 2 Chemical compositions of cladding powder

Chemical composition	C	Si	Mn	Cr	P	S	B	Fe
Mass fraction / %	0.360-0.450	<0.600	<0.800	12.000-14.000	<0.034	<0.030	1.000-1.500	Bal.

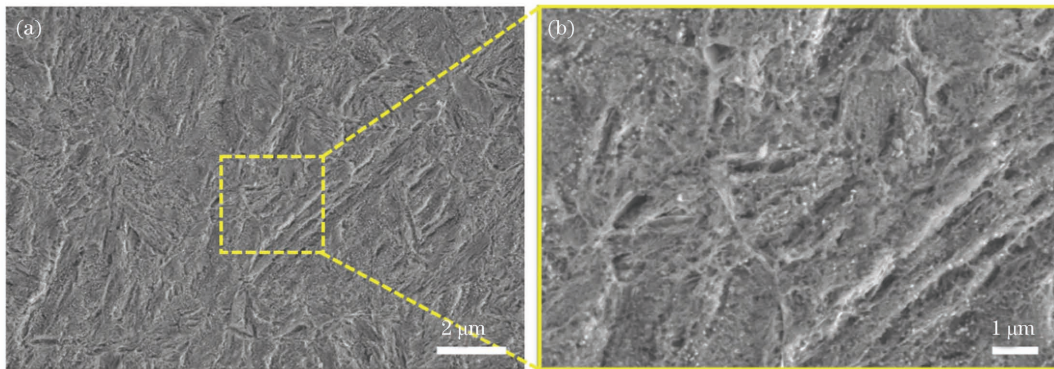


图 1 感应淬火 42CrMo 的显微组织。(a) 感应淬火 42CrMo 的 SEM 图像; (b) 图 1(a) 的局部放大图

Fig. 1 Microstructures of induction-quenched 42CrMo. (a) SEM image of induction-quenched 42CrMo; (b) partial enlargement of Fig. 1(a)

本为采用半导体激光器进行多层多道同轴送粉激光熔覆, 对直径为 1 m 的风电轴承滚道模拟件进行了表面熔覆。激光光斑是直径为 7.4 mm 的圆形。采用氩气作为载流气, 通过同轴送粉系统将合金粉末送入熔池。在进行激光熔覆试验之前, 对 42CrMo 基板进行磨抛并用丙酮清洗, 且熔覆粉末在 120 °C 下干燥 3 h。优化工艺参数如下: 激光功率为 4000 W, 扫描速度为 10 mm/s, 送粉速率为 30 g/min, 载气流量为 15 L/min。风电轴承滚道模拟件表面熔覆的工艺流程如图 2 所示。首先采用火焰对风电轴承滚道模拟件进行预热, 预热温度为 300~350 °C。其次, 采用合适的工艺参数在模拟件表面进行激光熔覆, 并保持工件温度不低于 250 °C。熔覆结束后将模拟件放入石棉中进行保温缓冷处理, 防止冷却速率太高而造成涂层开裂。最后, 采用着色探伤方法检查熔覆层中是否存在宏观裂纹。

模拟件表面上成功制备了厚度超过 3 mm 的马氏体不锈钢熔覆层。

2 试验方法

本次试验选用风电轴承中常用的 42CrMo 低合金高强钢作为激光熔覆的基材, 其化学成分如表 1 所示。熔覆粉末为添加了少量硼元素的 4Cr13 马氏体不锈钢粉末, 其名义成分如表 2 所示。为了与传统感应淬火工艺进行对比, 本文采用由上海热处理厂有限公司提供的 42CrMo 感应淬火材料进行研究, 其显微组织如图 1 所示, 其中 SEM 为扫描电子显微镜。

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层物相进行鉴定。通过扫描电子显微镜及透射电子显微镜 (TEM) 对涂层的显微组织进行研究。使用差示扫描量热分析仪 (DSC) 及热膨胀系数 (CTE) 测试对涂层的凝固过程进行分析。通过轮廓法测量熔覆层的残余应力, 其具体实施步骤如下: 首先采用线切割方式将试样切割为两块, 并测量样品横截面轮廓的变形量; 然后利用有限元软件对变形的剖面进行分析, 从而获得试样横截面的残余应力分布。采用显微硬度计对试样的横截面进行硬度测试, 试验载荷为 500 g, 保压时间为 15 s。使用摩擦磨损试验机对试样进行室温摩擦磨损试验。磨损时间为 180 min, 转速为 200 r/min, 摩擦半径为 35 mm, 外加载荷为 100 N, 摩擦副为刚玉 (Al_2O_3), 试样尺寸为 7 mm × 7 mm × 15 mm。在测试前后需对试样进行清洗、干燥与称重, 从而获取磨损量。采用电化学工作站室温条件下进行动电位极化测试, 测试

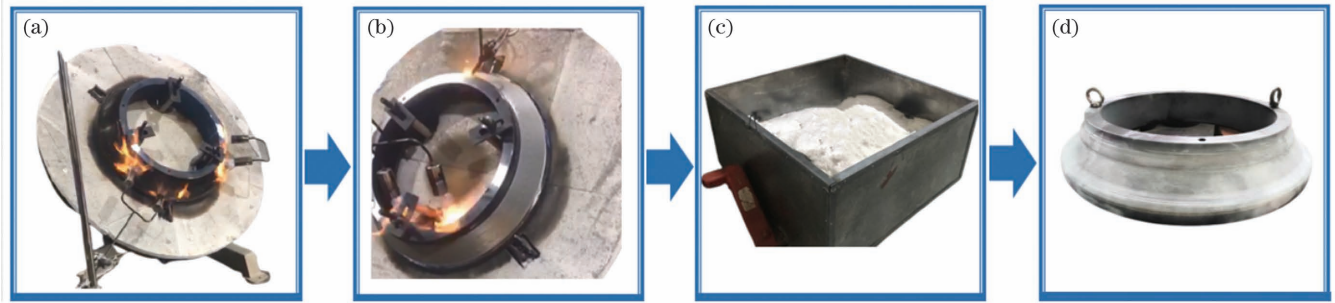


图 2 风电轴承滚道模拟件的激光熔覆流程图。(a) 预热; (b) 激光熔覆; (c) 缓冷; (d) 着色探伤检查

Fig. 2 Flow chart of laser cladding of wind power bearing raceway simulator. (a) Preheat; (b) laser cladding; (c) slow cooling; (d) dye penetration inspection

溶液是质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。每次电化学测试前,将试样浸入测试溶液中 1 h,以稳定开路电位(OCP),然后进行测试。动电位极化测试中的扫描速率为 0.1667 mV/s,电位从 -0.3 V 开始,当电流密度达到 1 mA/cm² 或电位达到 1.5 V 时停止扫描。根据规定,选用质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液进行中性盐雾试验。试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm,试验周期为 192 h。试验结束后,采用质量分数为 20% 的柠檬酸二铵[(NH₄)₂HC₆H₅O₇]水溶液对腐蚀试样进行清洗以去除其表面的腐蚀产物,并对干燥后的试样进行称量,从而获得单位面积的质量损失。

3 分析与讨论

3.1 马氏体不锈钢涂层的显微组织

图 3 为马氏体不锈钢涂层的 XRD 图谱,涂层中的物相为 α-Fe、γ-Fe、M₂₃C₆ 及 M₂B。由于涂层中硼含量(质量分数,全文同)为 1.0% ~ 1.5%,其 B'/(B'+C')为 0.68 ~ 0.81,大于 0.65,因此 M₂B 硼化物在涂层中析出^[21]。涂层横截面的宏观形貌如图 4(a)所示。涂层厚度超过 3 mm,且在涂层中没有发现裂纹、气孔及夹杂等宏观缺陷。此外,涂层与基体之间的界面平滑,稀释率小于 5%。通过对界面进行 SEM 观察可知,涂层与界面之间形成了良好的冶金结合且在界面上没有出现显微裂纹[图 4(b)]。图 4(c)为涂层的显微形貌,其中基体为典型的树枝晶,并且大

量的增强相沿晶界析出。基体的 TEM 明场像如图 4(e)所示,根据选区电子衍射花样(SADP)可知,基体主要为马氏体,且在马氏体的周围存在少量的残余奥氏体[图 4(f)、(g)],残余奥氏体的存在可以有效降低涂层在凝固过程中的开裂风险^[22]。从图 4(d)中可以发现,增强相在晶界与基体上形成了层片状共晶组织。根据 TEM 及相应的 SADP 可知,共晶增强相为 M₂B,其显微形貌为短棒状[图 4(h)、(i)]。此外,在涂层中还存在一些块状的增强相,根据 SADP 可知其为 M₂₃C₆[图 4(j)],该结果与 XRD 测试结果一致。

马氏体不锈钢涂层的相对伸长率随温度的变化曲线如图 5(a)所示,其中 M_f 表示马氏体相变结束温度。一般而言,随着温度的降低,试样的相对延伸率也下降。但在 200 ~ 400 °C 区间,涂层的相对延伸率发生显著的波动,这主要是由于在此温度区间发生了马氏体相变。而随着温度继续降低,马氏体相变结束,涂层的相对延伸率继续缓慢下降。因此可以得到马氏体相变的起始温度为 364 °C,马氏体相变的结束温度为 282 °C。图 5(b)为马氏体不锈钢涂层的差示扫描量热法(DSC)测试结果,DSC 曲线中一共存在两个放热峰,第一个放热峰出现在 1322 °C,该温度为 γ-Fe 在涂层中的析出温度。一般 γ-Fe 在 4Cr13 马氏体不锈钢中的析出温度大约为 1415 °C^[23],硼元素的加入使 γ-Fe 的析出温度显著下降^[24]。图 5(b)中第二个放热峰出现在 1213 °C,其对应于 L → γ-Fe + M₂B 的反应温度^[24],其中 L 为液相。马氏体不锈钢涂层的凝固过程示意图如图 5(c)所示。当温度为 1322 °C 时,γ-Fe 开始在液相中析出。由于涂层中缺乏 Ti、Nb 和 V 等增强相形成元素,因此没有 MC 型增强相直接在液相中析出。当温度下降至 1213 °C 时,M₂B 硼化物与奥氏体一起以共晶形式在晶界处的残余液相中析出。由于激光熔覆过程的冷却速率过快,部分碳元素和硼元素来不及扩散至晶界,因此当温度降至 800 °C 左右时,富含硼元素的 M₂₃C₆ 从 γ-Fe 中二次析出^[25]。当温度下降至马氏体相变起始点(M_s 点,约 364 °C)时,发生马氏体相变,涂层中大部分奥氏体转变为马氏体,只有少量残余奥氏体残留在涂层中。

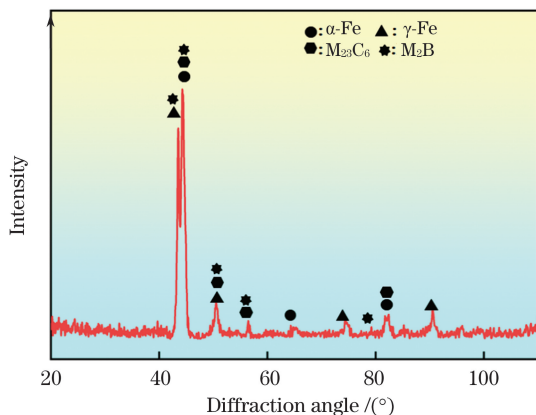


图 3 马氏体不锈钢涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of martensitic stainless steel coating

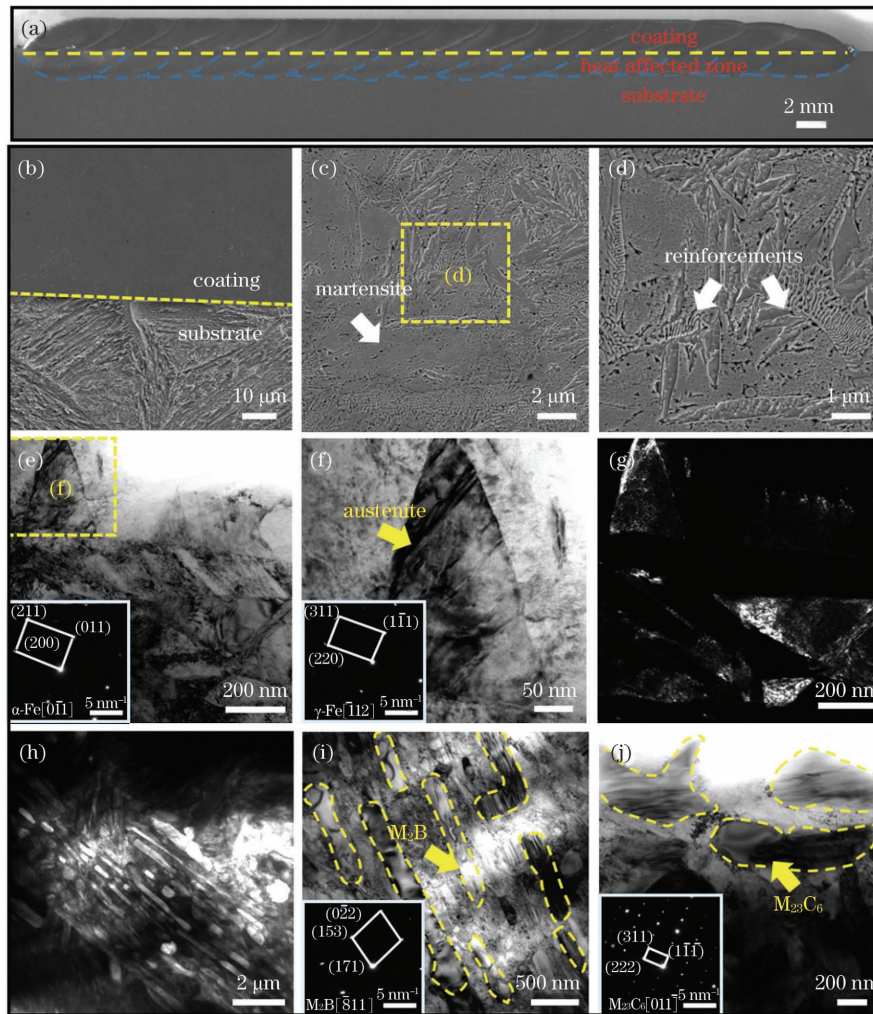


图 4 马氏体不锈钢涂层的宏观形貌与显微组织。(a)涂层宏观形貌；(b)涂层与基体界面的显微形貌；(c)涂层显微组织；(d)图 4(c)的局部放大；(e)基体的 TEM 明场像及相应的 SADP 图案；(f)图 4(e)的局部放大图及相应的 SADP 图案；(g)奥氏体的 TEM 暗场像；(h)M₂B 的 TEM 暗场像；(i)M₂B 的 TEM 明场像及相应的 SADP 图案；(j)M₂₃C₆ 的 TEM 明场像及相应的 SADP 图案

Fig. 4 Macroscopic morphology and microstructures of martensitic stainless steel coating. (a) Macroscopic morphology of coating; (b) microstructure of interface between coating and substrate; (c) microstructure of coating; (d) partial enlargement of Fig. 4(c); (e) bright-field TEM image and corresponding SADP pattern of substrate; (f) partial enlargement of Fig. 4(e) and corresponding SADP pattern; (g) dark-field TEM image of austenite; (h) dark-field TEM image of M₂B; (i) bright-field TEM image and corresponding SADP pattern of M₂B; (j) bright-field TEM image and corresponding SADP pattern of M₂₃C₆

3.2 马氏体不锈钢涂层的残余应力

马氏体不锈钢涂层的残余应力分布如图 6 所示。与常见熔覆层中分布着大量的残余拉应力不同，该熔覆层中的残余应力主要为残余压应力。一般而言，涂层中的残余应力主要来自于热应力与相变应力。涂层与基体在激光熔覆过程结束时处于机械平衡和热平衡状态，而在冷却过程中由于涂层和基体的热膨胀系数不同，它们以不同的速率收缩，从而在涂层中产生热应力，热应力 σ 的表达式^[26]为

$$\sigma = \frac{E_c \times (\alpha_c - \alpha_m) \times (T_c - T)}{1 - \nu} \quad (1)$$

式中： E_c 为涂层的弹性模量； α_c 与 α_m 分别为涂层和基体的热膨胀系数； T_c 与 T 分别为涂层的熔点和初

始温度； ν 为涂层的泊松比。

根据式(1)可知，热应力主要与熔覆层的物理性质有关，如熔点和热膨胀系数等。当 α_c 大于 α_m 时，涂层中的残余应力为拉应力，反之则为压应力。熔覆层的热膨胀系数曲线如图 7 所示。室温下熔覆层的热膨胀系数约为 $12.3 \times 10^{-6} / K$ ，而基板 42CrMo 的热膨胀系数为 $11.1 \times 10^{-6} / K$ ^[27]， α_c 大于 α_m 。因此，理论上涂层中应产生残余拉应力，而根据图 6 可知涂层中的残余应力均为压应力，这一现象主要与涂层凝固过程中发生的马氏体相变所引起的相变应力有关。由图 4(e)可知，熔覆层的基体大部分为马氏体，因此在凝固过程中存在大范围的马氏体相变，而马氏体相变是一个体积膨胀的过程，会在涂层中产生残余压缩应力，热应力

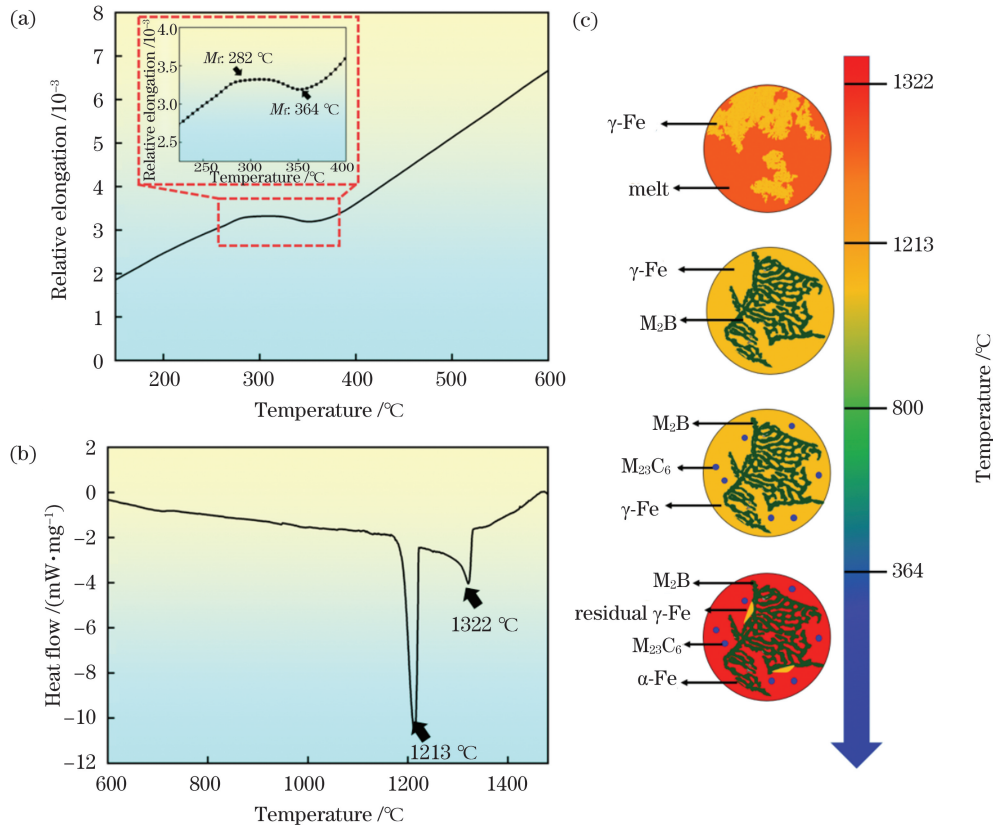


图 5 马氏体不锈钢涂层的凝固过程。(a)涂层的相对伸长率-温度曲线;(b)涂层的 DSC 曲线;(c)涂层凝固过程示意图
Fig. 5 Solidification process of martensitic stainless steel coating. (a) Relative elongation-temperature curve of coating; (b) DSC curve of coating; (c) diagram of coating solidification process

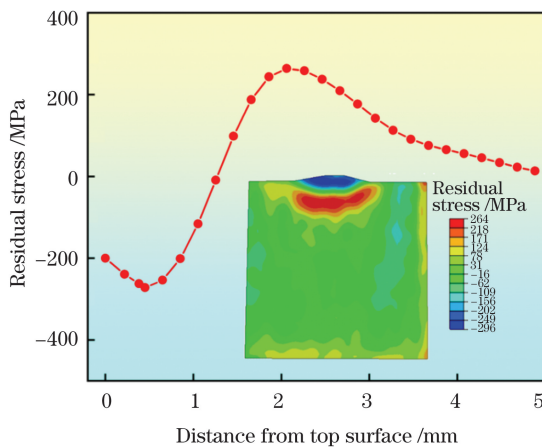


图 6 马氏体不锈钢涂层上的残余应力分布

Fig. 6 Residual stress on martensitic stainless steel coating

与相变应力的协同作用导致熔覆层中出现残余压应力。然而,基体中马氏体含量较低,有限的相变应力导致涂层与基体界面附近出现残余拉应力。熔覆层中残余压应力的存在降低了熔覆层开裂的风险,因此在多层多道熔覆层中没有出现裂纹。

3.3 马氏体不锈钢涂层的显微硬度

马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的横截面硬度分布如图 8(a)所示。可以看到,涂层的硬度超过 800 HV,是 42CrMo 基体硬度(335 HV)的 2.4 倍;而感应淬火 42CrMo 的硬度大约为 650 HV,仅为涂层

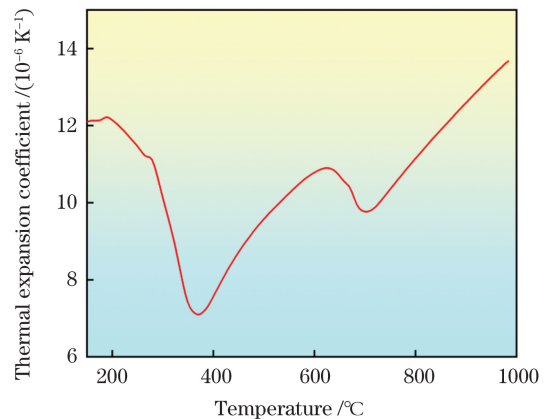


图 7 马氏体不锈钢涂层的热膨胀系数

Fig. 7 Coefficient of thermal expansion of martensitic stainless steel coating

硬度的 81%。涂层的高硬度主要来自于以下几个方面。首先,涂层中的基体主要为马氏体与少量残余奥氏体,其表现出较高的硬度。一般而言,淬火马氏体的硬度约为 7.1 GPa^[28],而由纳米压痕结果可知,涂层基体硬度在 10 GPa 左右[图 8(b)]。产生该现象的原因主要是由于 Cr 元素在 α-Fe 中无限固溶,因此其对马氏体基体产生了显著的固溶强化效果,从而基体的硬度增大。其次,B 元素的添加使涂层中生成了大量的高硬度增强相[图 4(d)],这些增强相的硬度远高于马氏体基体,从而显著提升了涂层的硬度。传统 4Cr13

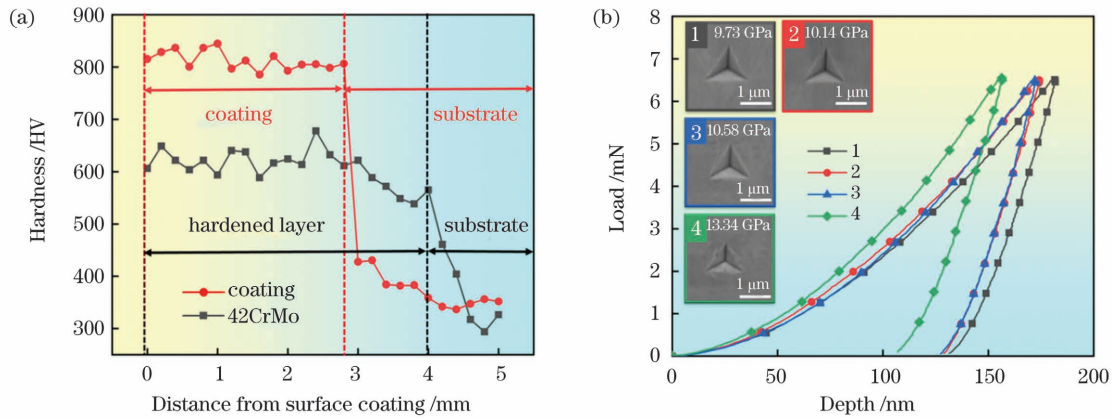


图 8 马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的硬度分布图。(a)涂层和感应淬火 42CrMo 的横截面硬度分布图；(b)涂层的纳米压痕

Fig. 8 Hardness distributions in martensitic stainless steel coating and induction-quenched 42CrMo. (a)Cross-section hardness distributions in coating and induction-quenched 42CrMo; (b) nanoindentation of coating

不锈钢中的增强相主要为 $M_{23}C_6$ 与 M_7C_3 ^[17]，其硬度分别为 10 GPa^[29] 和 16.43 GPa^[29]，而 M_2B 与 B 掺杂的 $M_{23}C_6$ 型增强相的显微硬度分别为 19.04 GPa^[29] 和 10.39 GPa^[29]，因此硼元素的添加可以有效提升传统 4Cr13 马氏体不锈钢的硬度。而根据图 1 可知，感应淬火 42CrMo 的显微组织主要为马氏体和少量的纳米增强相，因此与感应淬火 42CrMo 相比，涂层表现出较高的硬度。

3.4 马氏体不锈钢涂层的摩擦磨损性能

马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的摩擦磨损性能如图 9 所示。涂层与感应淬火 42CrMo 的摩擦系数在磨损过程中未见明显的波动，表明这两种材料的磨损过程相对稳定[图 9(a)]。其中，涂层的平均摩擦系数约为 0.41，低于感应淬火 42CrMo 的平均摩擦系数(0.52)。产生这一现象的原因是涂层的硬度相对

于感应淬火 42CrMo 较高，磨粒与试样表面的实际接触面积较小，因此与感应淬火 42CrMo 相比，在滑动过程中涂层需要消耗的剪切能量较低^[30]，从而摩擦系数较低。图 9(b)为涂层与感应淬火 42CrMo 的磨损量。其中涂层的磨损量较低，约为 0.15 g，仅为感应淬火 42CrMo 磨损量(0.30 g)的 50%。这一现象的产生主要归咎于以下几个方面。首先，涂层的硬度比感应淬火 42CrMo 硬度高 23%，一般材料硬度越高，其抗磨粒磨损能力越强，因此涂层展现出更好的磨损性能。此外，涂层中含有大量增强相，这些高硬度的增强相可以有效地保护涂层基体在磨损过程中不被磨粒直接磨削。而根据图 1(b)可知，感应淬火 42CrMo 中的增强相在基体中的含量较低，在磨损过程中增强相无法有效地防止基体被磨粒磨削，因此感应淬火 42CrMo 的耐磨性低于涂层。

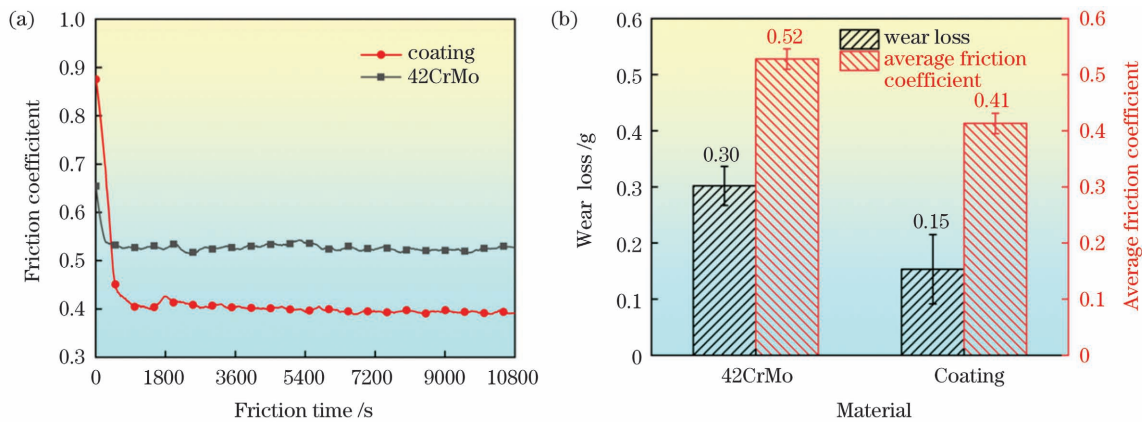


图 9 马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的摩擦磨损性能。(a)摩擦系数-时间曲线；(b)平均磨损量与摩擦系数
Fig. 9 Friction and wear properties of martensitic stainless steel coating and induction-quenched 42CrMo. (a) Friction coefficient-time curve; (b) average wear loss and friction coefficient

图 10 为马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的磨损表面形貌。可以看出，感应淬火 42CrMo 的磨损表面上主要分布着大量磨痕，其为典型的磨粒磨损特征。此外，在滑动方向上出现较深的犁沟痕迹。这主要是由于感应淬火 42CrMo 中的增强相尺寸较小，

在磨损过程中容易剥落并夹杂在试样与摩擦副的接触界面上，两体磨损转变为局部的三体磨损，从而在局部表面出现剧烈的切削作用，因此感应淬火 42CrMo 磨损表面上出现了较深的犁沟^[31-32]。而通过图 10(b)可以观察到，在磨损表面上出现较浅的折痕、台阶和压坑

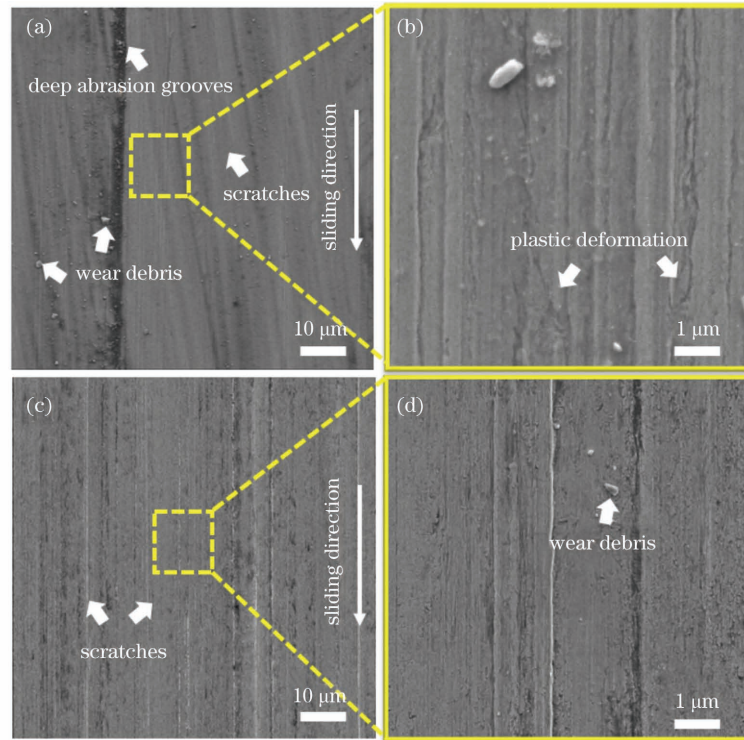


图 10 马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的表面磨损形貌。(a) 感应淬火 42CrMo 的磨损表面；(b) 图 10(a) 的局部放大图；(c) 涂层磨损表面；(d) 图 10(c) 的局部放大图

Fig. 10 Surface worn morphologies of martensitic stainless steel coating and induction-quenched 42CrMo. (a) Worn surface of induction-quenched 42CrMo; (b) partial enlargement of Fig. 10(a); (c) worn surface of coating; (d) partial enlargement of Fig. 10(c)

等形貌,这表明在感应淬火 42CrMo 的磨损表面上存在轻微的塑性变形,同时磨损表面还发现了少量磨屑。上述结果表明,感应淬火 42CrMo 的磨损机制主要为磨粒磨损,同时还伴随着轻微的黏着磨损。与感应淬火 42CrMo 磨损表面相比,马氏体不锈钢涂层的磨损表面相对光滑,在磨损表面上仅存在少量的磨痕,且几乎没有发现较深的犁沟[图 10(c)],这主要是由于涂层中均匀分着大量的增强相,保护基体被直接磨削。在磨损开始阶段,由于基体硬度相对较低,摩擦副直接压入并划伤涂层的基体,导致基体从涂层表面脱落,因此较硬的增强相暴露出来。当基体与磨粒相互作用时,基体可以有效地支撑与固定增强相,防止其在磨损过程中剥落。而裸露的增强相则可以有效地保护涂层基体不被磨粒直接磨削,从而防止较深的犁沟在磨损表面出现,使涂层表现出更好的耐磨性能^[33]。此外,在涂层磨损面上没有发现明显的黏着磨损特征[图 10(d)],表明马氏体不锈钢涂层的磨损机制主要为轻微的磨粒磨损。

3.5 马氏体不锈钢涂层的耐腐蚀性能

图 11(a) 为马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 在盐雾环境中的累计失重曲线。可以看出,随着腐蚀时间的增加,马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的累计失重呈线性增加,表明其在盐雾环境中的腐蚀加剧。当盐雾腐蚀进行到第 8 天时,马氏体

不锈钢涂层的累计失重量为 $0.073 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$,仅为感应淬火 42CrMo 的累计失重量 ($0.230 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$) 的 31.7%。通过称量法计算可以得到马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 盐雾环境中的平均腐蚀速率分别为 $1.131 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 与 $0.352 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。通过比较马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的累计失重及平均腐蚀速率,发现马氏体不锈钢涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 中的抗腐蚀能力高于感应淬火 42CrMo。

一般而言,中性盐雾腐蚀属于电化学腐蚀,其机理是导电的盐溶液渗入金属内部,形成“低电位金属-电解质溶液-高电位杂质”的腐蚀电池,使阳极金属不断发生溶解。因此对马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 中的电化学性能进行了研究,其极化曲线如图 11(b) 所示,其中 I_{corr} 为腐蚀电流密度, E_{corr} 为自腐蚀电位。可以看出,感应淬火 42CrMo 的自腐蚀电位较低,为 -0.301 V ,与之相比涂层的自腐蚀电位提升了 0.128 V ,达到 -0.173 V 。一般而言,腐蚀电位越高,材料在溶液中越难失去电子,其越难被腐蚀。此外,利用极化曲线 Tafel 直线外延法得到了马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的腐蚀电流密度,前者小于后者,而电流密度越小,腐蚀速率越小,表明马氏体不锈钢涂层的抗电化学腐蚀性能好于感应淬火 42CrMo。马氏体不锈

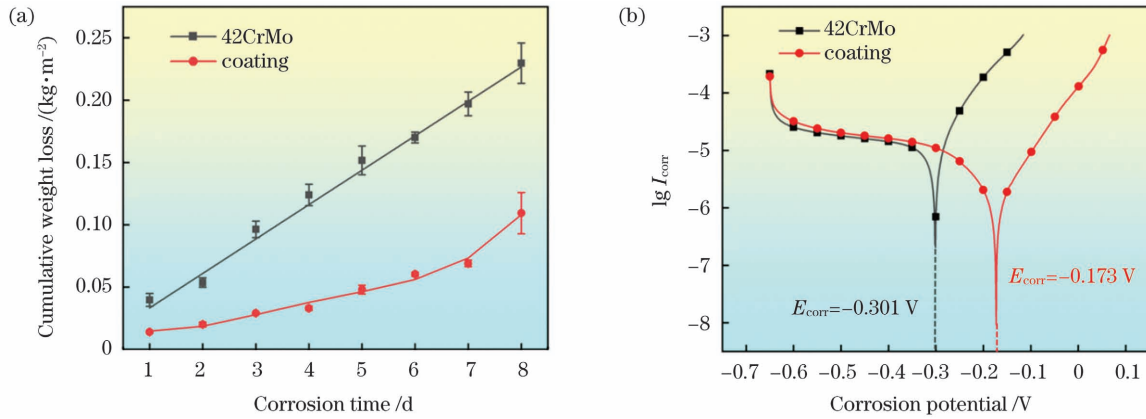


图 11 马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的耐腐蚀性能。(a) 累计失重曲线; (b) 极化曲线

Fig. 11 Corrosion resistance properties of martensitic stainless steel coating and induction-quenched 42CrMo. (a) Cumulative weight loss curves; (b) polarization curves

钢涂层良好的耐腐蚀性主要取决于其成分中较高的 Cr 元素含量。一般而言,合金钢中 Cr 元素含量越高,其在腐蚀环境中越容易自发形成致密的钝化膜,从而合金钢的抗腐蚀能力得到提高^[34-35]。与马氏体不锈钢涂层相比,感应淬火 42CrMo 中的 Cr 元素含量较低,其表面主要是由 Fe 的氧化物或氢氧化物组成的氧化膜。该氧化膜无法阻止腐蚀介质向金属内部输送,从而造成腐蚀程度不断加重。MARC (measure of alloying for resistance to corrosion) 值可以有效地评估合金钢的耐腐蚀能力^[36],其计算公式为

$$M = w_{Cr} + 3.3w_{Mo} + 20w_N + 20w_C - 0.5w_{Mn} - 0.25w_{Ni}, \quad (2)$$

式中: M 为 MARC 值; w 为合金中各元素的质量分数。通过式(2)可得马氏体不锈钢涂层与感应淬火 42CrMo 的 MARC 值分别为 20.7 和 9.6,因此马氏体不锈钢涂层表现出比感应淬火 42CrMo 更好的耐腐蚀能力。

4 结 论

采用激光熔覆技术在大型风电轴承滚道模拟件表面制备了厚度大于 3 mm 的高硬度无裂纹的马氏体不锈钢涂层。涂层的显微组织由马氏体、残余奥氏体及增强相(M_2B 和 $M_{23}C_6$)组成。热应力与相变应力的协同作用导致熔覆层中出现残余压应力,从而降低了涂层开裂的风险。马氏体不锈钢涂层的显微硬度超过 800 HV,是 42CrMo 基体硬度(335 HV)的 2.4 倍,比感应淬火 42CrMo 的硬度(650 HV)提升了 23%。在相同的磨损试验环境下,涂层的磨损量为 0.15 g,仅为感应淬火 42CrMo 磨损量(0.30 g)的 50%。在质量分数为 3.5% 的 NaCl 的盐雾环境中,马氏体不锈钢涂层的平均腐蚀速率为 $0.352 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,远低于感应淬火 42CrMo 的腐蚀速率($1.131 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)。根据极化曲线可知,涂层的自腐蚀电位为 -0.173 V ,比感应淬火 42CrMo 的自腐蚀电位(-0.301 V)提高了 0.128 V。与传统感应淬火技术相比,采用激光熔覆

技术在兆瓦级风电轴承滚道表面熔覆马氏体不锈钢涂层可以极大地提高轴承滚道表面的耐磨性与耐腐蚀性能,该技术在风力发电领域具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Greene J S, Morrissey M. Estimated pollution reduction from wind farms in Oklahoma and associated economic and human health benefits[J]. *Journal of Renewable Energy*, 2013, 2013: 924920.
- [2] Faulstich S, Hahn B, Jung H, et al. Suitable failure statistics as a key for improving availability[C]. *Proceedings of the European Wind Energy Conference*, Marseille (France), 2009.
- [3] Harris T A, Crecelius W J. Rolling bearing analysis[J]. *Journal of Tribology*, 1986, 108(1): 149-150.
- [4] Lin Y C, Chen M S, Zhong J. Effect of temperature and strain rate on the compressive deformation behavior of 42CrMo steel [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 205(1/2/3): 308-315.
- [5] Yang Z G, Li S X, Zhang J M, et al. The fatigue behaviors of zero-inclusion and commercial 42CrMo steels in the super-long fatigue life regime [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(18): 5235-5241.
- [6] Syed R, Wang J G, Jing D Y, et al. Case study: optimization of case depth in induction-hardened 42CrMo steel shaft [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 831(1): 012004.
- [7] Li Y K, Chen J D, Lu S P. Residual stress in the wheel of 42CrMo steel during quenching [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(1): 121-128.
- [8] Gui J, Wang G, Tang X, et al. *Advances in asset management and condition monitoring*[M]. Cham: Springer, 2019.
- [9] Pfennig A, Kranzmann A. Effect of CO_2 and pressure on the stability of steels with different amounts of chromium in saline water [J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 441-452.
- [10] Zhu L D, Xue P S, Lan Q, et al. Recent research and development status of laser cladding: a review [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 138: 106915.
- [11] Liu Y N, Ding Y, Yang L J, et al. Research and progress of laser cladding on engineering alloys: a review [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 66: 341-363.
- [12] Zhu H M, Ouyang M N, Hu J P, et al. Design and development of TiC-reinforced 410 martensitic stainless steel coatings fabricated by laser cladding [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 12505-12513.
- [13] Li B C, Zhu H M, Qiu C J, et al. Laser cladding and *in situ* nitriding of martensitic stainless steel coating with striking performance [J]. *Materials Letters*, 2020, 259: 126829.

- [14] Li B C, Zhu H M, Qiu C J, et al. Development of high strength and ductile martensitic stainless steel coatings with Nb addition fabricated by laser cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832: 154985.
- [15] 王彦芳, 赵晓宇, 陆文俊, 等. 抽油杆接箍表面高速激光熔覆不锈钢涂层的组织与性能 [J]. *中国激光*, 2021, 48(6): 0602114. Wang Y F, Zhao X Y, Lu W J, et al. Microstructure and properties of high speed laser cladding stainless steel coating on sucker rod coupling surfaces [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 0602114.
- [16] 朱红梅, 胡文锋, 李勇作, 等. 回火温度对马氏体不锈钢激光熔覆层组织和性能的影响 [J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1202001. Zhu H M, Hu W F, Li Y Z, et al. Effect of tempering temperature on microstructure and properties of laser-cladded martensitic stainless steel layer [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1202001.
- [17] Ouyang J H, Pei Y T, Li X D, et al. Effect of tempering temperature on microstructure and sliding wear property of laser quenched 4Cr13 steel [J]. *Wear*, 1994, 177(2): 203-208.
- [18] Li X, Hou J, Qu Y, et al. A study of casting high-boron high-speed steel roll materials [J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2015, 46(10): 1029-1038.
- [19] Cen Q, Fu H. A study of heat treatment of high-boron high-speed steel roll [J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2013, 44(7): 612-617.
- [20] 朱红梅, 李勇作, 张振远, 等. 激光熔覆制备马氏体/铁素体双相不锈钢层的力学与腐蚀性能研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(12): 1202012. Zhu H M, Li Y Z, Zhang Z Y, et al. Mechanical and corrosion properties of martensite/ferrite duplex stainless steel prepared via laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1202012.
- [21] Röttger A, Weber S, Theisen W. Supersolidus liquid-phase sintering of ultrahigh-boron high-carbon steels for wear-protection applications [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 532: 511-521.
- [22] Zhou S B, Hu F, Zhou W, et al. Effect of retained austenite on impact toughness and fracture behavior of medium carbon submicron-structured bainitic steel [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 1021-1034.
- [23] Harwarth M, Brauer A, Huang Q L, et al. Influence of carbon on the microstructure evolution and hardness of Fe-13Cr-xC ($x = 0-0.7$ wt. %) stainless steel [J]. *Materials*, 2021, 14(17): 5063.
- [24] Ren X Y, Fu H G, Xing J D, et al. Effect of boron concentration on microstructures and properties of Fe-C alloy steel [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(16): 3078-3088.
- [25] Ma S Q, Xing J D, Fu H G, et al. Microstructure and crystallography of borides and secondary precipitation in 18 wt. % Cr-4 wt. % Ni-1 wt. % Mo-3.5 wt. % B-0.27 wt. % C steel [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(3): 831-843.
- [26] Huang Y J, Zeng X Y. Investigation on cracking behavior of Ni-based coating by laser-induction hybrid cladding [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(20): 5985-5992.
- [27] Wang T P, Zhang J, Liu C F, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/42\text{CrMo}$ joints brazed with TiNp modified active filler [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 6881-6890.
- [28] Hutchinson B, Hagström J, Karlsson O, et al. Microstructures and hardness of as-quenched martensites (0.1-0.5% C) [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(14): 5845-5858.
- [29] Hirota K, Mitani K, Yoshinaka M, et al. Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 and Cr_23C_6) by pulsed electric-current pressure sintering [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 399(1/2): 154-160.
- [30] Wang X H, Zhang M, Liu X M, et al. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(15): 3600-3606.
- [31] Sharifi E M, Karimzadeh F, Enayati M H. Fabrication and evaluation of mechanical and tribological properties of boron carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites [J]. *Materials & Design*, 2011, 32(6): 3263-3271.
- [32] Cui G J, Wei J, Wu G X. Wear behavior of Fe-Cr-B alloys under dry sliding condition [J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2015, 67(4): 336-343.
- [33] Jian Y X, Huang Z F, Xing J D, et al. Effect of improving Fe₂B toughness by chromium addition on the two-body abrasive wear behavior of Fe-3.0 wt% B cast alloy [J]. *Tribology International*, 2016, 101: 331-339.
- [34] Shahriari A, Ghaffari M, Khaksar L, et al. Corrosion resistance of 13wt.% Cr martensitic stainless steels: additively manufactured CX versus wrought Ni-containing AISI 420 [J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109362.
- [35] Zhao Y G, Liu W, Fan Y M, et al. Influence of microstructure on the corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel under heat treatment [J]. *Materials Characterization*, 2021, 175: 111066.
- [36] Speidel M O. Nitrogen containing austenitic stainless steels [J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2006, 37(10): 875-880.

Microstructure and Properties of Laser Cladding Martensitic Stainless Steel Coating on Large Wind-Power Bearing Raceway Surface

Feng Yulei¹, Zhang Xunguo², Ye Jin³, Hou Xiaodong³, Feng Yueqiao¹, Feng Kai¹, Li Zhuguo^{1*}

¹ Shanghai Key laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute, Shanghai 200240, China;

³ Centre of Excellence for Advanced Materials, Dongguan 523808, Guangdong, China

Abstract

Objective Wind energy, as a renewable and clean new energy source, has great potential to meet the world's energy demand. Wind turbines typically are installed in harsh environments, such as the sea and the Gobi Desert. Therefore, higher requirements are proposed for the wear resistance and corrosion resistance of wind turbine equipment, especially

the surfaces of wind turbine bearings and their raceways. According to relevant regulations, the hardness of the bearing raceway surface should be up to 55–62 HR, and the depth of the hardened layer should exceed 3 mm. 42CrMo, as a common material for wind turbine bearings, has high toughness and excellent fatigue resistance. However, the hardness of 42CrMo is relatively low (350–450 HV), so the surface of the 42CrMo raceway should be strengthened to meet the application requirements of wind turbine equipment. Induction quenching is a common surface treatment technology for wind turbine bearings. However, the limited quenching depth, the existence of quenching soft bands, and quenching cracks limit the development of large-scale wind turbine bearings. In this study, the microstructure, solidification process, and residual stress of boron-doped 4Cr13 stainless steel martensite coating are studied, and the differences in properties such as hardness, frictional behaviors, and salt spray corrosion are analyzed and compared with those of induction-hardened 42CrMo. A high hardness crack-free martensitic stainless steel coating with a thickness of more than 3 mm is successfully prepared on the surface of a wind turbine bearing raceway simulator with a diameter of 1 m under preheated conditions. We hope that our research will help advance laser cladding technology for surface strengthening of wind turbine bearings.

Methods The 42CrMo low alloy high strength steel is selected as the substrate, and the 4Cr13 martensitic stainless steel powder doped with 1%–1.5% (mass fraction) boron element is used as the cladding powder. Before laser cladding, the 42CrMo substrate is polished and cleaned with acetone, and the powder is dried at 120 °C for 3 h. Then, the laser cladding is performed using optimized test parameters. Afterward, the microstructure of the coating is observed by the X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy, the solidification process of the coating is analyzed by the differential scanning calorimetry and coefficient of thermal expansion measurements, and the residual stress of the coating is measured using the contour method. A microhardness tester is used to test the hardness of the coating, and a vertical universal friction and wear tester is used to test the friction and wear of the sample at room temperature. An electrochemical workstation is used to test the potentiodynamic polarization of the coating. A neutral salt spray test is conducted.

Results and Discussions The thickness of the coating exceeds 3 mm, and no defect, such as cracks, pores, and inclusions, is found in the coating. In addition, the interface between the coating and the substrate is smooth, and the dilution rate is less than 5% [Fig. 4(a)]. The microstructure of the coating consists of martensite, residual austenite, and reinforcement phase (Fig. 3). Contrary to the residual tensile stress distributed in the common coating, the residual stress in the boron-doped 4Cr13 stainless steel martensite coating is residual compressive stress (Fig. 6). This phenomenon is primarily related to the transformation stress caused by martensitic transformation during the solidification of the coating. The hardness of the coating is more than 800 HV (Fig. 8), which is 1.2 times that of induction-quenched 42CrMo (650 HV). The high hardness of the coating is caused by the high content of reinforcement phases in the coating and the solid solution strengthening of the martensite matrix by the Cr element. The wear results show that the wear loss of the coating is only 50% of that of induction-quenched 42CrMo under the same wear conditions (Fig. 9). Because the coating's high hardness reinforcement phases effectively protect the matrix from direct grinding by abrasive particles during the wear process, the coating's wear resistance is improved. According to the neutral salt spray test and electrochemical test results, the coating exhibits better corrosion resistance than induction-quenched 42CrMo. The corrosion rate of the coating is 68.8% lower than that of induction-quenched 42CrMo (Fig. 11). Furthermore, the self-corrosion potential of the coating is 0.128 V higher than that of induction-quenched 42CrMo.

Conclusions In this study, the high-hardness crack-free martensitic stainless steel coating with a thickness of more than 3 mm is successfully prepared on the surface of a wind power turbine bearing raceway simulator by laser cladding technology. The microstructure of the coating consists of martensite, residual austenite, and reinforcement phases (M_2B and $M_{23}C_6$). Due to the synergistic effects of thermal stress and phase transformation stress, the residual compressive stress in the cladding layer reduces the risk of cracking. The hardness of the coating is more than 800 HV, which is 2.4 times that of the 42CrMo matrix (335 HV) and 23% higher than that of induction-quenched 42CrMo (650 HV). Under the same wear conditions, the wear loss of the coating is 0.15 g, which is only 50% of that of induction-quenched 42CrMo (0.30 g). According to the neutral salt test results, the average corrosion rate of the coating is $0.352 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, which is significantly lower than that of induction-quenched 42CrMo ($1.131 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). According to the polarization curve, the self-corrosion potential of the coating is -0.173 V , which is 0.128 V higher than that of induction-quenched 42CrMo (-0.301 V).

Key words laser techniques; materials; laser cladding; martensitic stainless; residual stress; frictional wear; salt spray corrosion