

陶瓷硬质相对铁基复合材料组织和性能的影响

贾 华^{1,2}, 刘政军², 李 萌¹, 张 琨²

(1. 大连海洋大学, 大连 116300; 2. 沈阳工业大学, 沈阳 110870)

摘 要: 采用明弧堆焊技术在 Q235 基体金属表面制备 Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料. 借助金相显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、洛氏硬度计和磨料磨损试验机对铁基复合材料的组织和性能进行分析与测试. 结果表明, 铁基复合材料的基体组织由马氏体 (M) 和少量残余奥氏体 (A) 组成, 硬质相由 TiB_2 , TiN, TiC, $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 M_2B 组成. 随着钛添加量的增多, 初生陶瓷硬质相颗粒 (TiB_2 , TiN 和 TiC) 和共晶硬质相 ($\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 M_2B) 增多, 基体组织减少并细化. 当钛添加量为 4% 时, 铁基复合材料的耐磨性达到最佳, 此时硬度为 66 HRC, 磨损量为 0.042 9 g.

关键词: 原位合成; 明弧堆焊; 陶瓷硬质相; 铁基复合材料; 组织和性能

中图分类号: TG 455 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.2019400247

0 序 言

在工业领域中, 机械设备普遍都存在着磨损现象, 特别是在矿山机械、农业机械、工程机械和铸造机械等方面^[1]. 随着国内经济社会的快速发展, 磨损已成为制约国内机械行业快速发展的主要原因之一^[2-3]. 所以, 提高材料的耐磨性和延长材料的使用寿命就成为当今世界面临的重要课题.

金属基复合材料由金属基体和陶瓷颗粒组成, 具有强度、弹性模量和硬度高以及高温性能和耐磨性能良好的优点, 在零部件的表面修复及制造中应用广泛^[4]. 金属基复合材料的基体通常选择价格低廉并与陶瓷颗粒润湿性良好的铁基体^[5]. 常用的陶瓷颗粒主要有氧化物、碳化物、硼化物和氮化物等, 其中以钛元素的碳化物 (TiC)、氮化物 (TiN) 和硼化物 (TiB_2) 应用最为广泛^[6-8]. 目前, 关于激光熔覆原位合成陶瓷相增强铁基复合材料的研究较多, 并且技术也相对成熟^[9-11]. 虽然激光熔覆技术制备铁基复合材料具有一系列优点, 但是它的制造价格一般较贵, 形成的涂层也相对较薄, 在大面积的修复与制造中受到限制. 而采用自保护药芯焊丝明弧堆焊制备铁基复合材料具有熔覆速度快、焊缝成分容易调整和不受外界环境影响的优点, 所以文中采用明

弧堆焊技术在 Q235 基体金属表面制备 Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料, 研究陶瓷颗粒对铁基复合材料组织和性能的影响, 并对材料的耐磨性进行分析.

1 试验方法

试验过程中, 首先固定药芯中其它成分不变, 在 1%~5% 范围内改变钛的添加量, 制备五组不同钛添加量的药芯焊丝, 直径为 2.8 mm. 将自制的五组药芯焊丝分别采用明弧堆焊的方法在尺寸为 100 mm × 80 mm × 12 mm 的 Q235 钢表面进行堆焊, 制备 Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料, 厚度为 9 mm. 堆焊工艺参数为电弧电压 25~30 V, 焊接电流 180~200 A, 焊接速度 10 mm/s, 焊丝伸出长度 15 mm. 堆焊铁基复合材料的化学成分见表 1.

堆焊结束后, 将焊缝表面打磨平整, 沿焊缝横断面制作金相试样. 试样经磨制和抛光后采用 4% 硝酸酒精腐蚀, 在用水和酒精依次进行清洗后吹干. 分别用 OMLPUS BX-6 型金相显微镜和日立 S-3400N 型扫描电子显微镜观察显微组织. 采用布鲁克 D₈ 型 X 射线衍射仪分析物相组成. 采用 HRC-150 型洛氏硬度计测试宏观硬度. 将试样制成尺寸为 56 mm × 27 mm × 11 mm 的磨损试样, 采用 MLS-23 型橡胶轮式湿砂磨损试验机进行磨损试验. 磨损试验参数为石英砂粒度 40~70 目, 胶轮直径 150 mm, 胶轮转速 240 r/min, 胶轮表面压力

表 1 堆焊铁基复合材料的化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of hard-facing alloy layer

钛添加量w(%)	C	Cr	B	N	Ti	Fe
1	1.46	13.35	0.56	0.16	0.16	余量
2	1.38	13.09	0.52	0.16	0.35	余量
3	1.37	13.24	0.49	0.18	0.74	余量
4	1.42	12.92	0.51	0.17	1.03	余量
5	1.39	13.46	0.55	0.19	1.49	余量

1.5 MPa, 磨损时间 3 min. 磨损前用分析天平测量出试样的重量 G_0 , 将磨损后试样吹干, 测出磨损后的重量 G_1 , 计算出试样被磨损的重量 $\Delta G = G_0 - G_1$. 磨损试验后, 采用扫描电子显微镜观察磨损试样的磨损形貌.

2 试验结果与分析

2.1 铁基复合材料的物相分析

图 1 是钛添加量为 4% 时铁基复合材料的 XRD 衍射图谱. 从图 1 可以看出, 铁基复合材料的基体组织由马氏体 (M) 和少量的残余奥氏体 (A) 组成, 陶瓷硬质相由 TiB_2 , TiN , TiC , $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 M_2B 组成, 其中 M 代表 Fe 和 Cr 元素. 药芯焊丝中添加的金属粉末主要有石墨、硼铁、高碳铬铁、钛铁、氮化铬和还原铁粉等, 它们都不含有上面检测出的陶瓷硬质相, 说明这些硬质相都是通过原位反应生成的.

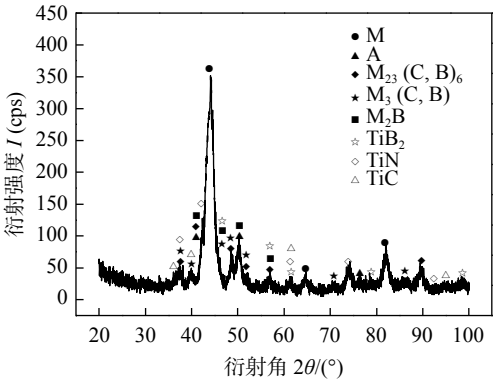


图 1 钛添加量为 4% 时铁基复合材料的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD diffraction atlas of iron matrix composites when the amount of titanium is 4%

根据热力学原理可知, 在温度和压力一定的化学反应中, 吉布斯自由能可以决定反应的进行方向, 只有在 $\Delta G_0 < 0$ 时, 化学反应才能自发向右进行. 在 Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料中可能发生的化学反应和各反应物的吉布斯自由能见表 2, 其中 T 表示绝对温度^[12].

表 2 各反应物的吉布斯自由能
Table 2 Gibbs free energy of each reactant

反应方程式	吉布斯自由能 $\Delta G_0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	温度范围 $\Delta T/\text{K}$
$23\text{C} + 6\text{Cr} = \text{Cr}_{23}\text{C}_6$	$-309\,600 - 77.4T$	$298 < T < 1\,793$
$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$	$29\,040 - 28.03T \quad 11\,234 - 11.0T$	$298 < T < 1\,000 \quad 1\,000 < T < 1\,410$
$2\text{Fe} + \text{B} = \text{Fe}_2\text{B}$	$-101\,340 + 20.04T$	$1\,000 < T < 1\,400$
$\text{Ti} + 0.5\text{N}_2 = \text{TiN}$	$-336\,300 + 93.26T$	$298 < T < 1\,943$
$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	$-184\,800 + 12.55T$	$298 < T < 1\,943$
$\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$	$-284\,500 + 20.5T$	$298 < T < 1\,943$

图 2 为各反应物吉布斯自由能的变化曲线. 从图中可以看出, 在 Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料中生成的物相 TiN , TiC , TiB_2 , Cr_{23}C_6 , Fe_2B 的吉布

斯自由能始终小于零. 说明只要满足生成的成分条件, 它们就可以自发生成, 并在组织中稳定存在. 其中, TiB_2 的吉布斯自由能最低, 其次是 TiN , 最后

是 TiC , 说明当满足生成的成分条件时, TiB_2 和 TiN 可以先于 TiC 生成. Fe_3C 在温度高于 1 021 K 时吉布斯自由能小于零, 说明 Fe_3C 也能够生成. 由于硼的原子半径与碳相近, 铬的原子半径与铁相近, 铁基复合材料在结晶形成碳化物时, 硼能够取代碳原子的位置, 固溶在碳化物中, 而铬原子可以置换部分铁原子, 所以形成了 $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$, M_2B 和 $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 多元复合碳化物. 可见, 热力学分析结果与 XRD 分析结果一致.

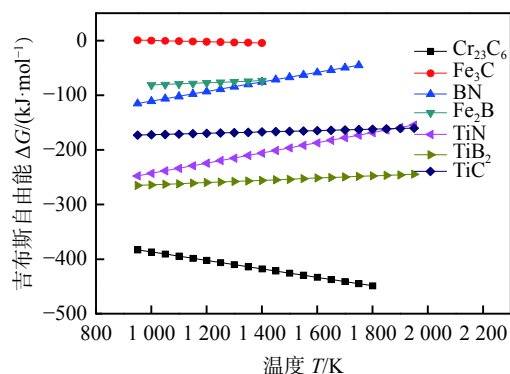


图 2 各反应物吉布斯自由能的变化曲线

Fig. 2 Change curve of the Gibbs free energy of each reactant

2.2 铁基复合材料的显微组织分析

图 3 是不同钛添加量时铁基复合材料的金相

组织形貌. 从图中可以看出, 该铁基复合材料为典型的亚共晶组织. 当钛的添加量为 1% 时, 基体组织较多, 晶粒粗大, 共晶硬质相较少, 呈断续网状分布, 而初生陶瓷硬质相颗粒也较少并且晶粒尺寸较小, 如图 3a 所示. 随着钛添加量的增多 (图 3b 和图 3c), 组织中基体组织所占比例减少, 晶粒细化, 共晶硬质相增多, 初生陶瓷硬质相颗粒也有增多和长大的趋势. 当钛的添加量为 4% 时, 堆焊层中形成大量的初生陶瓷硬质相颗粒和共晶硬质相, 基体组织减少并且晶粒尺寸减小, 如图 3d 所示. 这是由于钛与硼、氮、碳元素的亲和力较大, 容易生成 TiB_2 , TiN 和 TiC 硬质相颗粒. 随着钛添加量的增多, 堆焊层中 TiB_2 , TiN 和 TiC 硬质相的形核几率增加, 促进基体组织与共晶硬质相晶粒细化. 此后继续增加钛的添加量为 5% (图 3e), 与钛添加量为 4% (图 3d) 对比可以发现, 初生陶瓷硬质相颗粒长大, 共晶硬质相减少, 基体组织晶粒相对粗化. 这是由于材料中硼、氮、碳元素的含量一定, 随着钛添加量的增多, 大部分的硼、氮、碳元素都与钛元素生成了 TiB_2 , TiN 和 TiC 初生陶瓷硬质相颗粒, 而与铬和铁元素相互反应的量减少, 所以表现为共晶硬质相 ($\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 M_2B) 减少. 另外, 多余的钛元素只能依附在先形核的晶粒进行生长, 进而促进了初生陶瓷硬质相颗粒 TiB_2 , TiN 和 TiC 的长

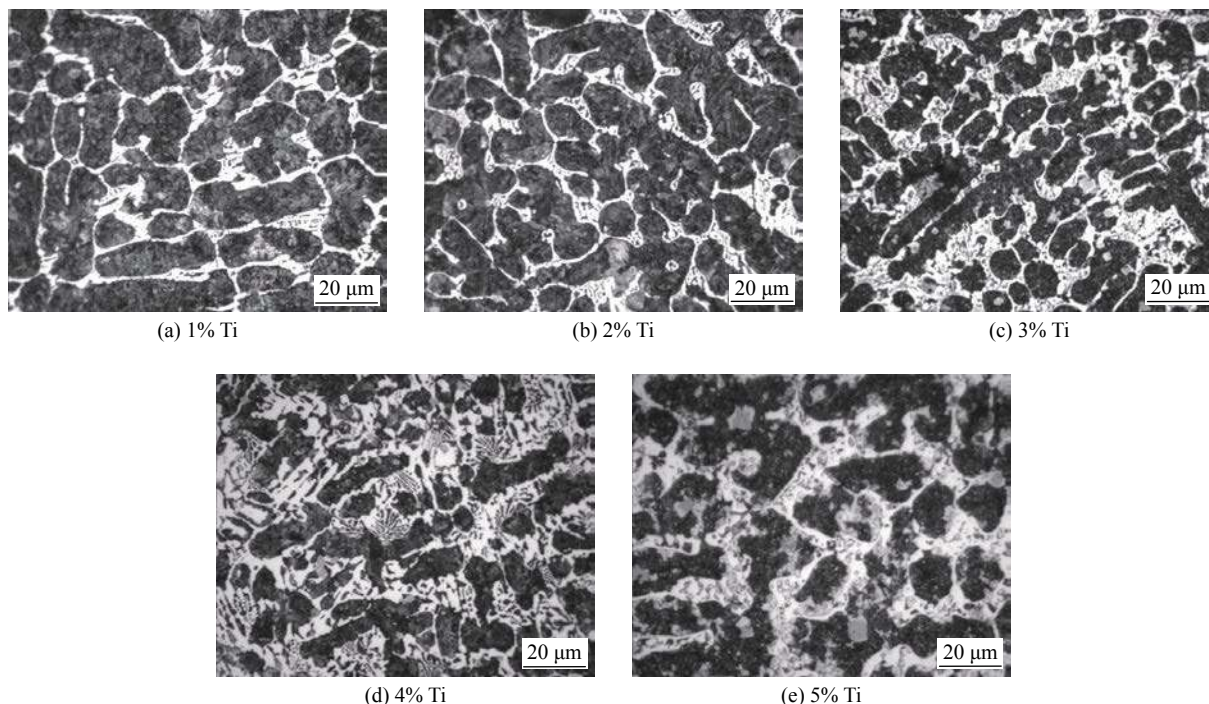


图 3 不同钛添加量时铁基复合材料的金相组织形貌

Fig. 3 Metallographic structure of the surfacing layer when different titanium is added

大. 因此,在其它条件一定时,钛元素对铁基复合材料的性能有改善作用,但添加量存在着最佳值.

图4为钛添加量为3%时铁基复合材料的面扫描图片,其中图4a为扫描组织形貌,图4b, c, d, e和f分别对应N, Ti, Fe, Cr和C元素的分布情况. 由于硼原子的半径较小,元素分布情况不准确也不清晰,所以图中没有列出. 图中A点黑色块状颗粒贫Fe和Cr元素,富有Ti, C和N元素; B点黑色长条状颗粒富有Ti元素,贫Fe, Cr, N和C元素; C点共晶组织贫Ti和N元素,富有Cr, Fe和C元素. 结合前面的XRD分析可以判断块状颗粒应为TiN-TiC复合陶瓷硬质相或是Ti(N, C)陶瓷硬质相,黑色长条状颗粒应为TiB₂陶瓷硬

质相,共晶组织中含有M₂₃(C, B)₆, M₃(C, B)和M₂B共晶硬质相. TiN和TiC都属于面心立方晶格,其中钛原子都是占据面心立方的角顶,并且TiN和TiC的晶格参数(分别为4.243和4.329 Å)相近,具有良好的相容性,在熔池结晶过程中容易相互结合并依附生长. 另外, C原子与N原子的半径相近,它们之间可以以任意比例互溶而形成固溶体,所以也能形成单一化合物Ti(C, N)陶瓷相. 共晶硬质相是在亚共晶成分的液相熔体中首先析出初生奥氏体后,当温度降低到共晶温度,剩余液相中的成分达到共晶成分而析出的,所以共晶硬质相缠绕在一起分布在初生奥氏体枝晶间.

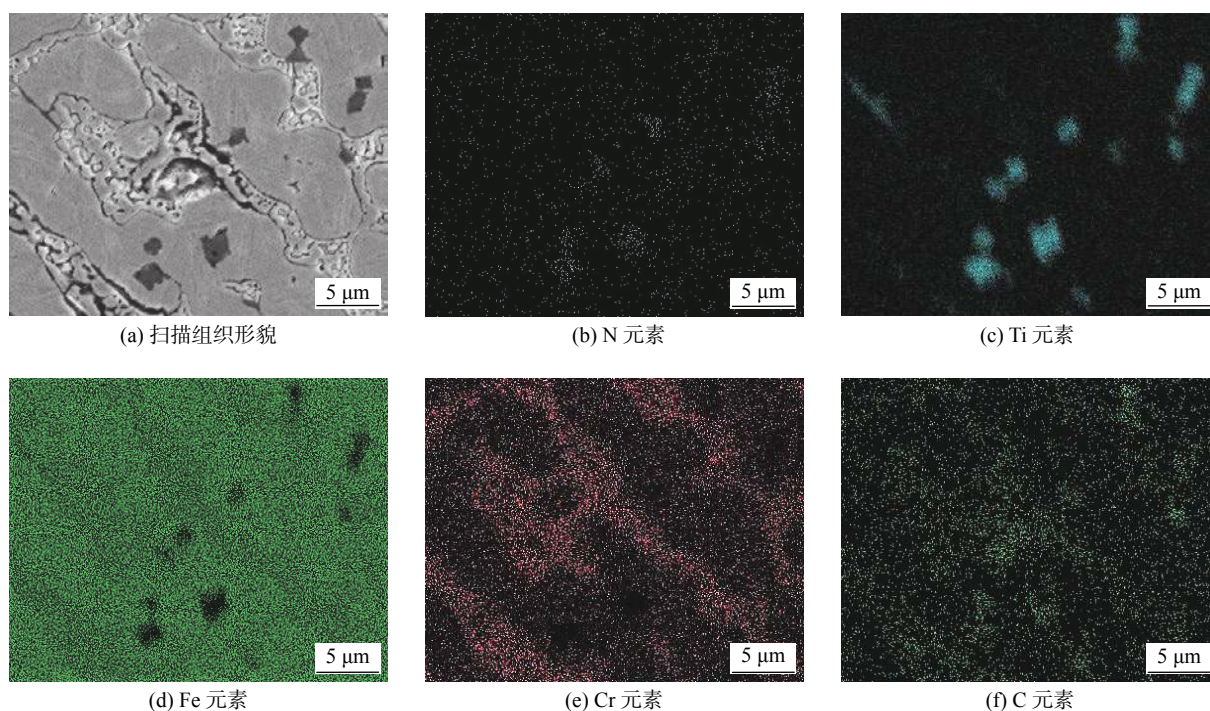


图4 钛添加量为3%时铁基复合材料的面扫描图片

Fig. 4 Surface scanning image of the surfacing layer at 3%

2.3 铁基复合材料的耐磨性分析

图5是不同钛添加量时铁基复合材料硬度和磨损量变化曲线. 从图中可以看出,随着钛添加量的增多,硬度先增加后减小,而磨损量的变化趋势与硬度相反. 当钛的添加量为1%时,硬度降低,耐磨性变差. 这是由于此时钛的添加量较少,铁基复合材料中形成的初生陶瓷硬质相颗粒(TiB₂, TiN和TiC)和共晶硬质相(M₂₃(C, B)₆, M₃(C, B)和M₂B)较少,基体组织的数量较多并且晶粒尺寸较大,导致硬度较低和磨损量较大. 随着钛添加量的增多,

铁基复合材料中形成的初生陶瓷硬质相颗粒增多,在组织中均匀弥散分布. 同时,共晶组织也有增多和细化的趋势,使硬度升高,磨损量减小. 当钛的添加量为4%时,铁基复合材料的综合性能达到最佳值,其硬度最高为66 HRC,磨损量最小为0.042 9 g. 继续增加钛的添加量为5%时,硬度下降,磨损量增大. 这是由于铁基复合材料中初生陶瓷硬质相颗粒数量不再增多,反而出现聚集和长大的趋势,与基体组织之间的结合力下降,加上共晶硬质相数量减少,基体组织晶粒粗化,这些因素共同作用导致

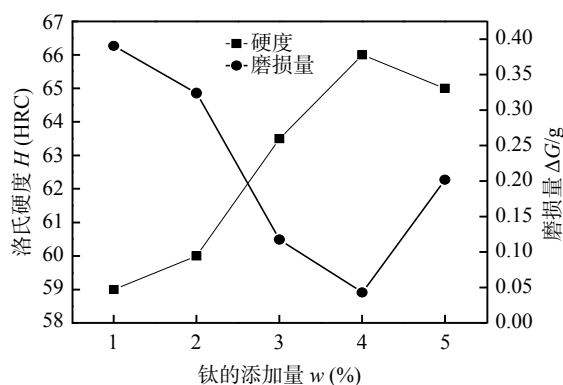


图 5 不同钛添加量时铁基复合材料硬度和磨损量变化曲线

Fig. 5 Change curve of hardness and wear amount of iron matrix composites with different titanium content

得硬度降低, 磨损量增加。

图 6 是钛添加量为 4% 时铁基复合材料的磨损形貌。从图中可以看出磨损试样表面产生的犁沟数量较少并且深度较浅, 有剥落坑产生, 但是数量较少, 结合前面的组织和性能分析可知, 该试样的抗磨损性能较好。

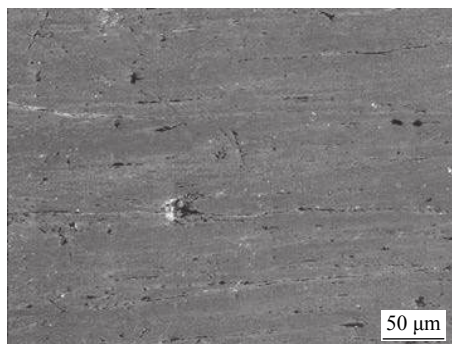


图 6 钛添加量为 4% 时铁基复合材料的磨损形貌

Fig. 6 Wear morphology of iron matrix composites when the amount of titanium is 4%

3 结 论

(1) Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料的基体组织由马氏体 (M) 和少量的残余奥氏体 (A) 组成, 陶瓷硬质相由 TiB_2 , TiN , TiC , $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 M_2B 组成, 其中初生陶瓷硬质相颗粒 TiB_2 , TiN 和 TiC 的生成吉布斯自由能均为负值并且数值较小, 在液态金属结晶过程中能够优先析出。

(2) 随着钛添加量的增多, Fe-Cr-C-B-N-Ti 系铁基复合材料中初生陶瓷硬质相颗粒 (TiB_2 , TiN 和 TiC) 和共晶硬质相 ($\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, $\text{M}_3(\text{C}, \text{B})$ 和 M_2B)

增多, 基体组织的数量减少并且晶粒尺寸减小。当钛添加量为 4% 时, 铁基复合材料的耐磨性能最佳, 此时硬度为 66 HRC, 磨损量为 0.042 9 g。此后继续增加钛的添加量, 初生陶瓷硬质相颗粒聚集和长大, 与基体组织的结合力下降, 导致铁基复合材料硬度下降和磨损量增加。

(3) 当钛添加量为 4% 时, 磨损试样表面产生的犁沟数量较少并且深度较浅, 有剥落坑产生, 但是数量较少, 说明该试样的抗磨性较好。

参考文献:

- [1] Jiang M, Li Z X, Wang Y J, *et al.* Effect of vanadium on microstructures and properties of Fe-Cr-C self-shielded metal cored hardfacing alloys[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2008, 13(2): 114 - 117.
- [2] 邵荷生, 张 清. 金属的磨料磨损与耐磨材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [3] Liu Z J, Su J G, Liu D, *et al.* Influence of magnetic field on microstructure and properties of Ni60 plasma surfacing layer[J]. China Welding, 2005, 14(2): 145 - 148.
- [4] 杜宝帅, 李清明, 王新洪, 等. 激光熔覆原位自生 TiC-VC 颗粒增强 Fe 基金属陶瓷涂层 [J]. 焊接学报, 2007, 28(4): 65 - 68.
Du Baoshuai, Li Qingming, Wang Xinhong, *et al.* In situ synthesis of TiC-VC particles reinforced Fe-based metal matrix composite coating by laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(4): 65 - 68.
- [5] 邹黎明, 刘 辛, 王 蕾, 等. 铸造碳化钨粉末物性对激光熔覆陶瓷颗粒增强 Fe 基复合材料耐磨性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 1126 - 1131.
Zou Liming, Liu Xin, Wang Lei, *et al.* Effects of cast tungsten carbide powder on wear resistance of laser cladding ceramic particle reinforced iron matrix composite[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(4): 1126 - 1131.
- [6] 汪新衡, 刘安民, 钱书琨, 等. 激光熔覆 Fe 基 TiB_2+TiC 金属陶瓷层的组织及摩擦磨损性能 [J]. 材料保护, 2014, 47(1): 52 - 54.
Wang Xinheng, Liu Anmin, Qian Shukun, *et al.* Microstructure as well as friction and wear behavior of laser cladding Fe/ $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ iron-based cermet coating[J]. Journal of Materials Protection, 2014, 47(1): 52 - 54.
- [7] 耿 振. 氮弧熔覆 $\text{TiN-TiB}_2/\text{Fe}$ 基复合涂层组织与耐磨性研究 [D]. 保定: 河北农业大学, 2015.
- [8] 孟君晟, 吉泽升. 氮弧熔覆原位合成 $\text{TiC-TiB}_2/\text{Ti}$ 基复合涂层组织及性能分析 [J]. 焊接学报, 2013, 34(9): 67 - 70.
Meng Junsheng, Ji Zesheng. Microstructure and properties of in-situ $\text{TiC-TiB}_2/\text{Ti}$ composite coating by argon arc cladding[J].

- Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(9): 67 – 70.
- [9] 马世榜, 夏振伟, 徐 杨, 等. 激光熔覆原位自生 TiC 颗粒增强镍基复合涂层的组织与耐磨性 [J]. 材料工程, 2017, 45(6): 24 – 30.
- Ma Shibang, Xia Zhenwei, Xu Yang, *et al.* Microstructure and abrasion resistance of in-situ TiC particles reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(6): 24 – 30.
- [10] 乔 虹, 李庆棠, 符寒光, 等. 激光熔覆原位合成陶瓷相增强铁基熔覆层的组织和性能 [J]. 焊接学报, 2015, 36(1): 67 – 69.
- Qiao Hong, Li Qingtang, Fu Hanguang, *et al.* Microstructure and properties of in-situ synthesized ceramic phase reinforced Fe-based coating by laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(1): 67 – 69.
- [11] Wang X H, Zhang M, Du B S, *et al.* Microstructure and wear properties of in situ multiple carbides reinforced Fe based surface composite coating produced by laser cladding[J]. Materials Science and Technology, 2010, 26(8): 935 – 939.
- [12] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [D]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
-
- 第一作者简介:** 贾华, 女, 1983 年出生, 博士, 讲师. 主要从事特种焊接材料、焊接材料冶金及表面强化技术. 发表论文 10 余篇. Email: jiahua110023@126.com
- 通信作者简介:** 刘政军, 男, 博士, 教授. Email: liuzhengjun1962@163.com