

激光熔覆 Fe-Ti-V-Cr-C 合金涂层的 微观组织和性能

Microstructure and Property of Laser Cladding

Fe-Ti-V-Cr-C Alloy Coatings

王晓荣, 王新洪, 杜宝帅, 王承伟

(山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061)

WANG Xiao-rong, WANG Xin-hong, DU Bao-shuai, WANG Cheng-wei

(Key Laboratory for Liquid-solid Structural Evolution & Processing of Materials

Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 采用激光熔覆技术制备了 Fe-Ti-V-Cr-C 合金耐磨涂层。借助光学显微镜、XRD、扫描电镜、显微硬度计以及磨损试验机, 研究了不同铬铁加入量对涂层组织及性能的影响。结果表明: 在激光熔覆条件下, 钛铁、钒铁、铬铁与石墨通过原位反应生成了稳定的硬质相, 呈粒状或花状分布的 TiG-VC 复合相和断续网状分布的 Cr_7C_3 陶瓷相均匀分布于涂层, 显著提高了涂层的显微硬度和耐磨性。涂层硬度随铬铁加入增多而提高。当铬铁加入为 12% (质量分数), 涂层组织细密, 在相同磨损条件下, 其磨损量仅约为母材的 1/7。当铬铁加入达到 15% 时, 涂层出现粗大莱氏体组织, 易导致涂层开裂。

关键词: 激光熔覆; TiG-VC; Cr_7C_3 ; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TG113; TN249 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0050-05

Abstract: Fe-Ti-V-Cr-C hardfacing coatings were produced by laser cladding, the influence of ferrochromium on the microstructure and property of the coatings was investigated by optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), micro-hardness tester and wear tester. The results show that the stable carbide hard phases are generated through *in-situ* reaction between ferrotitanium, ferrovanadium, ferrochromium and graphite. The multiple TiG-VC presented graininess or efflorescent and intermittent Cr_7C_3 emerged reticulation evenly disperse in the coating, which largely increase the micro-hardness and wear resistance of the coating. The micro-hardness of the coatings increases with increasing ferrochromium content. The coating, which contented 12% (mass fraction) ferrochromium, holds compact microstructure and excellent wear resistance. Under the same condition, its mass loss is only one seventh of that of the substrate. However, when the ferrochromium content is beyond 15%, coarse Ledeburite which may cause crack and failure of coating is found.

Key words: laser cladding; TiG-VC; Cr_7C_3 ; micro-hardness; wear resistance

激光熔覆技术具有快速凝固、稀释率小、涂层与母材呈冶金结合等特点, 在耐磨、耐蚀、耐高温等涂层制备方面有广泛应用^[1]。Fe-Ti-V-C 和 Fe-Cr-C 合金系以其优良的耐磨性得到较多的研究, 当合金中的 Ti, V, Cr 与 C 达到合适比例时, 便可以通过原位反应生成稳定的硬质陶瓷相, 它们弥散分布于涂层中, 可以显著提高基材表面的硬度和耐磨性。王新洪等人采用激光熔覆等方法制备了 Fe-Ti-V-C 合金涂层, 期望以 TiG-VC 复合增强相来提高涂层的耐磨损性能^[2,3]; 肖逸锋, 龚建勋等人则利用药芯焊丝堆

焊方法制备了 Fe-Cr-C 合金耐磨涂层, 堆焊层中大量针状和片状的细小碳化物均匀分布在共晶组织和马氏体基体上, 使得涂层的洛氏硬度高达 61.7HRC, 其耐磨性是普通耐磨用药芯焊丝堆焊层金属的 3.75 倍^[4]。但由于 Ti, V 与 C 生成的 TiG-VC 颗粒粒度较小, 在磨损过程中易脱落, 而导致涂层耐磨性降低。本研究拟在 Fe-Ti-V-C 合金中加入一些铬铁, 希望以多组元陶瓷相的复合强化, 以及铬加入形成残余奥氏体提高涂层的塑性和强度, 来达到改善涂层整体性能的效果。

1 实验材料与方法

选用 Q235 钢作为基材, 尺寸为 $50\text{mm} \times 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。合金粉末采用钛铁粉 (Fe-Ti30)、钒铁粉 (Fe-V50)、铬铁粉 (Fe-Cr70)、石墨 (99.5% 纯度) 以及纯铁粉 (98% 纯度), 并按一定比例混合组成。熔覆前, 以稀的水玻璃溶液作为黏结剂将合金粉末预涂在试板表面, 厚度约为 1.2mm 。

采用 5kW 横流 CO_2 激光器, 输出功率为 2.5kW , 扫描速度为 300mm/min , 光斑直径为 3mm 。采用 Ar 作为保护气体, 流量为 20L/min 。

沿横截面制备金相试样, 并用 3% 硝酸酒精溶液腐蚀; 在光学显微镜下观察涂层金相; 利用 D/MaX-Rc 型 X 射线衍射仪 (CuK α) 分析涂层物相; 利用 HITACHI SU-70 场发射扫描电镜和 JXA-8800R 型电子探针观察微区形貌并进行成分分析; 利用 DHV-1000 型显微硬度计测量涂层的显微硬度, 加载载荷为 2.94N , 加载时间为 15s , 沿最大熔深方向由涂层表面至热影响区每隔 0.1mm 测试一次硬度, 进而分析涂层显微硬度的大小及分布趋势; 在室温条件下, 利用 MM-2000 干滑动磨损试验机测试涂层的耐磨损性能, 磨损载荷 100N , 磨轮转速 400r/min , 磨损时间 25min , 并采用失重法评定涂层的耐磨性。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的界面、物相和显微组织

为了研究不同铬铁加入量对熔覆层显微组织和性能的影响, 利用激光熔覆制备了铬铁加入量为 5% (质量分数, 下同), 8%, 12%, 15% 的四个涂层, 分别将其命名为 S1, S2, S3, S4 涂层。图 1 是 S3 涂层的截面形貌, 截面由上到下分别为涂层、熔合区和热影响区。可以看出, 涂层洁净没有裂纹、气孔等缺陷, 其中还看到一些细小的灰色颗粒, 熔合线附近颗粒数量较少, 而上方颗粒数量则相对较多, 说明它们在液态熔池中有过上浮的趋势。熔合区界面清晰可见, 涂层与母材呈现良好的冶金结合。

图 2 是 S3 涂层的 XRD 图谱, 通过对其衍射峰的分析, 涂层物相主要包括: $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$, TiC-VC , Fe_3C , Cr_7C_3 。可以证明, 在激光熔覆条件下, 合金粉末通过原位反应生成了稳定的 TiC-VC , Cr_7C_3 陶瓷相, 从而得到了所需的铁基耐磨涂层。在液态熔池中, 石墨首先与 Ti, V 和 Cr 元素反应析出相应的碳化物。但是当石墨量不足时, 涂层中的 Ti 元素会与 Fe 生成脆性相 $\text{Fe}_2\text{Ti}^{[5]}$, 由 S3 涂层物相组成可知, 涂层没有出现

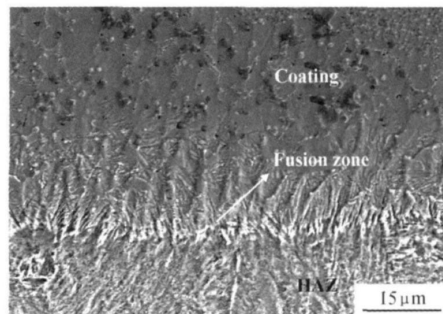


图 1 S3 涂层的截面形貌

Fig. 1 Cross-sectional morphology of S3 coating

这一有害相, 说明石墨加入量合适。弥散分布的陶瓷相颗粒提高了涂层的硬度和耐磨性, 而对于少量存在的残余奥氏体, 其软而韧的特征则有利于涂层具有较好的整体强度和韧性。

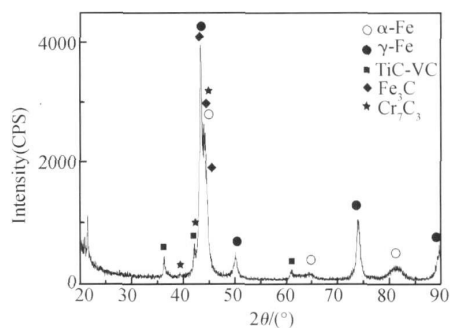


图 2 S3 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of S3 coating

图 3 为四个涂层的金相照片, 相比四个涂层, 呈粒状或花状的 TiC-VC 复合相密度接近, 而涂层中断续网状分布的 Cr_7C_3 组织数量随着铬铁加入的增多而增加, 由图 2(d) 明显看出, S4 涂层中出现了粗大的莱氏体组织。当铬铁加入达到 15% 时, 在液态熔池中, 碳首先与合金元素反应生成相应的碳化物, 此时随着温度降低, 过多的铬与基体固溶形成残余奥氏体, 残余奥氏体与渗碳体组合形成高温莱氏体, 温度进一步降低后转变为低温莱氏体^[6]。该组织在常温下硬度高, 但是其塑性低、脆性大, 会降低涂层的整体性能^[7], 进而导致涂层在使用过程中形成裂纹, 因而不适宜存在于涂层中。

图 4 是对 S3 熔覆层截面进行的一次线扫描, 由各元素的线分布图可以看出: 粒状或花状组织富 Ti, V 和 C 元素, 贫 Cr 元素, 判断为 TiC-VC 的复合相, 因为 TiC 与 VC 同为面心立方结构, 晶格常数和熔点也相近, 因而具有很好的相容性^[8]; 断续网状组织富 Cr, C 元素, 可认为是 Cr_7C_3 增强相, 从 V 元素的线分布图

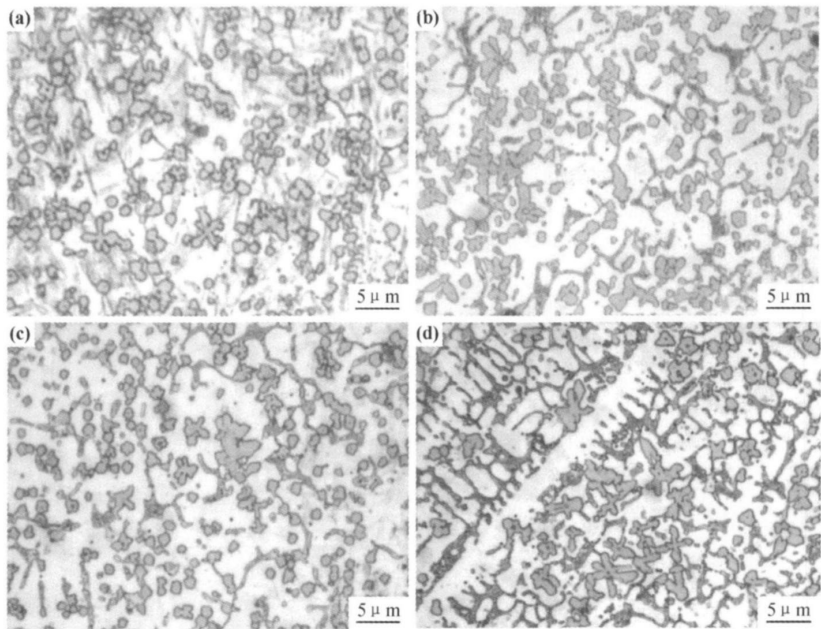


图 3 四个涂层的金相 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4
Fig. 3 Metallographs of four coatings (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4

可以发现, 该组织还固溶了一些 V 元素; 其余组织富 Fe 元素, 则可认为是涂层基体。同时, 从图中看出,

V, Cr 元素的分布均较为弥散, 除了形成碳化物外, 还有部分固溶于涂层基体, 形成固溶强化。

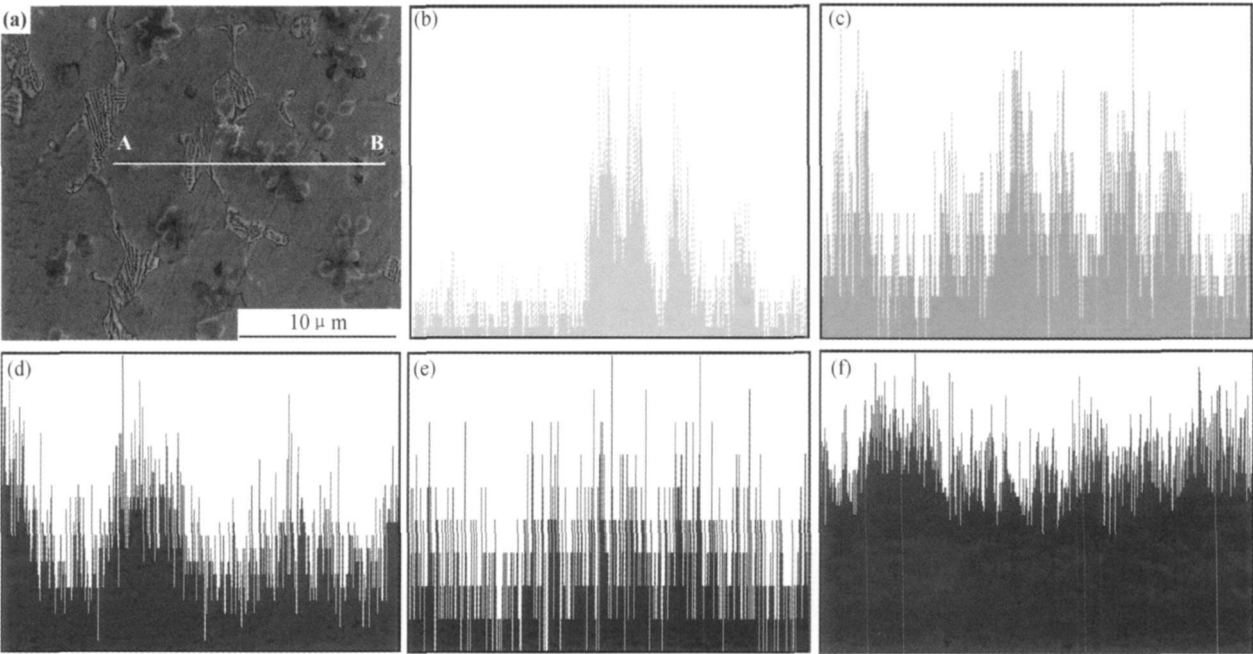


图 4 S3 涂层各元素线分布图 (a) S3 涂层 SEM; (b) Ti; (c) V; (d) Cr; (e) C; (f) Fe
Fig. 4 SEM line scanning of elements in S3 coating (a) SEM of S3 coating; (b) Ti; (c) V; (d) Cr; (e) C; (f) Fe

另外, 从部分 TiG-VC 复合颗粒中心可以看到很小的黑点, 这主要是由于合金粉末钛铁中含有一定量的杂质铝, 铝在高温熔池中易于氧化形成 Al_2O_3 , 一部

分可以作为 TiG-VC 复合相的形核核心^[9]。同时, 由于 Al_2O_3 密度小于铁水密度, 在熔池形成过程中, 还有一部分 Al_2O_3 会浮到熔池表面形成脱渣。

2.2 涂层的显微硬度和耐磨性

图 5(a) 是 S3 涂层由熔覆层表面到热影响区的显微硬度分布图, 熔覆层内部硬度分布均匀, 而到了热影响区硬度则大幅降低。图 5(b) 是四个涂层平均显微硬度的分布图, 硬度由高到低分别为 S4, S3, S2, S1 涂层, 即随着铬铁加入量的增多, 涂层的显微硬度也随之

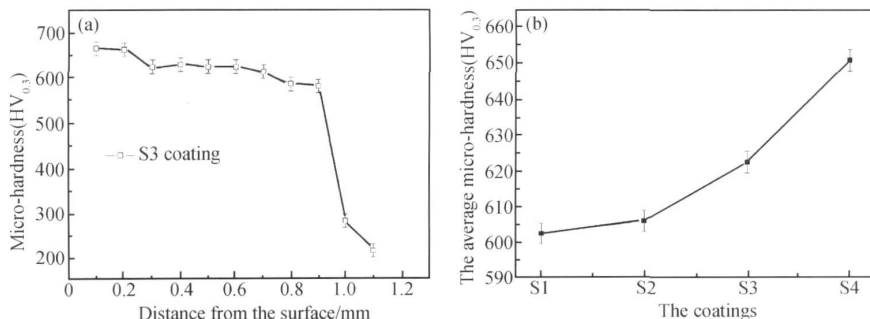


图5 S3涂层的显微硬度分布(a)与四个涂层的平均显微硬度对比图(b)

Fig.5 Micro-hardness distribution of S3 coatings(a) and comparison diagram of the average micro-hardness of four coatings(b)

图 6 是 S1, S2, S3 三个涂层以及母材的磨损质量与磨损时间的关系曲线。在相同实验条件下, 三个涂层耐磨性均优于母材, 还可见, 铬铁的加入显著降低了涂层的磨损质量。其中, S3 涂层组织细密, 显微硬度最高, 其耐磨性也最好。经过 25min 的滑动磨损实验, 其磨损量仅约为母材的 1/7。

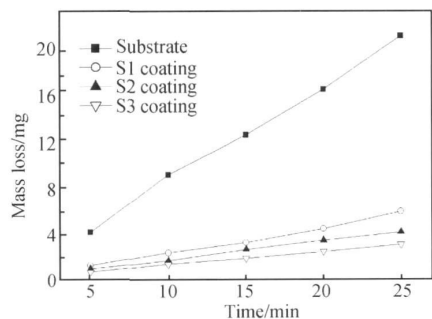


图6 涂层和母材的磨损量

Fig.6 Mass loss of the coatings and substrate

图 7 为激光熔覆 S3 涂层在室温干滑动磨损实验后的磨损表面形貌, 其磨痕表面比较平整, 分布着一些浅而细小的犁沟, 同时伴有少量撕裂留下的痕迹。在 W18Cr4V 磨轮与涂层表面的相对滑动过程中, 由于磨轮表面微观上存在凸起, 通过犁削效应会在涂层表面形成浅的犁沟。在干滑动磨损条件下, 磨轮与涂层两个表面最先接触的是一些微凸物, 在摩擦力作用下, 微凸物发生塑性变形形成粘接焊合, 在两个表面相对滑动时又被剪断, 以至于在磨痕表面留下撕裂脱落的痕

增加。铬铁加入越多, 涂层中生成的碳化铬也越多, 这使得四个涂层的显微硬度有随着铬铁加入增多而提高的倾向; 同时, 当铬铁加入到一定量, 涂层中出现粗大莱氏体组织, 莱氏体硬度较高, 对涂层硬度具有较大影响, 这也是 S4 涂层显微硬度高于其他涂层的一个重要原因。

迹。涂层中呈粒状或花状分布的 TiC-VC 复合相主要起钉扎作用^[10], 而断续网状分布的 Cr₇C₃ 则主要起耐磨骨架的作用^[11]。在上述两者的共同作用下, 涂层基体更难于发生塑性变形, 且对磨轮表面凸点的犁削效应具有较强的抵抗作用。因而在相同载荷条件下, 涂层的磨损量大为减少。涂层的磨损形式主要为硬质相的耐磨作用, 其磨损机制为显微切削和局部的撕裂脱落。

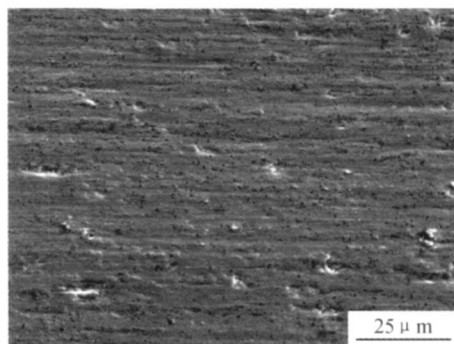


图7 S3涂层的磨损表面形貌

Fig.7 Worn morphology of S3 coating

3 结论

(1) 在激光熔覆条件下, 钛铁、钒铁、铬铁与石墨反应生成了稳定的 TiC-VC 和 Cr₇C₃ 陶瓷相, 它们弥散分布于涂层中。涂层洁净没有裂纹、气孔等缺陷, 与基体呈良好冶金结合。

(2) 随着铬铁加入增多, Fe-Ti-V-Cr-C 合金涂层的显微硬度也会随之提高。铬铁加入达到 15% 时, S4 涂层出现粗大莱氏体, 会导致涂层开裂。

(3) 相比母材, S1, S2, S3 涂层耐磨性有较大提高, 其中, S3 涂层硬度和耐磨性最好, 在相同实验条件下, 其磨损量仅约为母材的 1/7, 且涂层的磨损形貌为浅的犁沟, 其磨损机制主要为显微切削和局部的撕裂脱落。

参考文献

- [1] 黄凤晓, 陈莉, 刘喜明, 等. 多道激光熔覆铁基合金的组织 and 性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36(2-3): 57-60.
- [2] WANG X H, HAN F, LIU X M, et al. Microstructure and wear properties of the Fe-Ti-V-Mo-C hardfacing alloy[J]. Wear, 2008, 265(5-6): 583-589.
- [3] WANG J, WANG Y S, DING Y C. Reaction synthesis of Fe-(Ti, V)C composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 197(1-3): 54-58.
- [4] 肖逸锋, 陈愚, 龚建勋, 等. Fe-Cr-C 系药芯焊丝耐磨堆焊层的组织和性能[J]. 热加工工艺, 2008, 37(11): 1-3.

- [5] 赵冠琳. 激光熔覆原位反应生成 TiC-VC 增强铁基熔覆层的研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2008.
- [6] 刘智恩. 材料科学基础[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2004: 150-155.
- [7] 白川. 铸铁同质焊材 TIG 焊接头组织与性能[J]. 铸造技术, 2009, 30(10): 1338-1340.
- [8] 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.
- [9] 杜宝帅. 激光熔覆原位合成陶瓷相增强 Fe 基熔覆层研究[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2009.
- [10] 赫庆坤, 王勇, 赵伟民, 等. 激光熔覆 TiC-Ni-Mo 涂层界面组织与磨损性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(1): 77-80.
- [11] 龚建勋, 肖逸锋, 张清辉, 等. Fe-Cr-V 耐磨堆焊合金[J]. 焊接学报, 2008, 29(7): 73-76.

基金项目: 山东省科技攻关计划项目(06GG3203009)

收稿日期: 2010-01-08; 修订日期: 2010-11-20

作者简介: 王晓荣(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面强化技术的研究, 联系地址: 山东大学材料学院新材料焊接研究中心(250061), E-mail: xiaorong.1985@163.com

(上接第 49 页)

的第 6 个月开始, 西沙地区进入一年中的雨季, 同时光照时数和辐射强度都达到一年中的最大值, 因此光的化学分解作用将随照射强度和时间的增加而增大, 这在很大程度上解释了第 6~9 个月间 Z 值的快速增加。

3 结论

(1) 在西沙自然大气环境中曝晒一年后发现, 随曝晒时间增加 MDPE 塑料不仅表面色差增加, 光泽度减小, 而且表现出拉伸强度、断裂伸长率下降和硬度增加的趋势, 但弯曲强度变化不大。

(2) 红外吸收光谱分析结果表明, MDPE 材料自然大气环境中老化的主要原因是由于光氧化引起的羰基增加和支链生成造成的。

(3) 采用主成分分析技术可以综合评价 MDPE 的老化性能, 其综合评价值 Z 的变化可以反映 MDPE 的老化过程和速度, 与实测结果具有很好的一致性, 即 MDPE 的老化行为是一个非线性的渐进过程。

参考文献

- [1] 张立基. 聚乙烯薄膜的光氧化及影响因素[J]. 石化技术与应用, 2000, 18(4): 191-194.

- [2] 付敏, 郭宝星. 聚乙烯材料热及光氧老化的研究进展[J]. 四川化工, 2004, 7(6): 25-27.
- [3] 何光耀. 聚合物光稳定化进展[J]. 合成材料老化与应用, 1998, (2): 36-51.
- [4] 胡行俊. 合成材料的大气老化[J]. 合成材料老化与应用, 2005, 34(3): 41-44.
- [5] 朱福海. 高分子材料光降解和光稳定[J]. 合成材料老化与应用, 1999, (1): 24-26.
- [6] 陆元泓. 数理统计方法[M]. 南京: 华东理工大学出版社, 2005. 234-235.
- [7] 沈德言. 红外光谱法在聚合物研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 316-318.
- [8] ZHAO Q L, LI X G, GAO J, et al. Degradation evaluation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in artificial weathering environment by principal component analysis[J]. Materials Letter, 2009, 63(1): 116-117.
- [9] ZHAO Q L, LI X G, GAO J, et al. Evaluation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) aging in UV/condensation environment by principal component analysis (PCA)[J]. Materials Letter, 2009, 63(20): 1647-1649.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助(51001012)

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-12-05

作者简介: 卢琳(1977—), 女, 讲师, 在读博士生, 研究方向为材料自然环境腐蚀与防护, 联系地址: 北京科技大学腐蚀与防护中心(100083), E-mail: lulin315@yahoo.com.cn