

过共晶高硼堆焊合金的显微组织及耐磨性

Microstructure and Abrasion Resistance of Hypereutectic

High-boron Hardfacing Alloys

龚建勋<sup>1</sup>, 肖逸锋<sup>1</sup>, 马 募<sup>2</sup>

(1 湘潭大学 机械工程学院, 湖南 湘潭 411105;

2 湘潭大学 材料与光电物理学院, 湖南 湘潭 411105)

GONG Jian-xun<sup>1</sup>, XIAO Yi-feng<sup>1</sup>, MA Mo<sup>2</sup>

(1 School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China; 2 Faculty of Material and Photoelectric Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

摘要: 采用药芯焊丝埋弧堆焊方法制备含有 0.1~1.0 C, 4~13 Cr, 2.5~3.2 V, 2.2~3.8 B (质量分数/%) 的过共晶高硼合金。借助光学显微镜、扫描电镜、X 射线衍射等手段, 研究其显微组织及硼化物分布形貌。结果表明: 显微组织由铁素体+ 马氏体+ 残余奥氏体+ M<sub>2</sub>B+ M<sub>3</sub>(B, C) + V<sub>2</sub>C 等组成, 其初生 M<sub>2</sub>B 相的数量随硼含量而改变。此外, 考察碳含量对高硼堆焊合金硬度及耐磨粒磨损性能的影响, 实验表明, 高硼堆焊合金硬度 HRC 高达 66.5, 耐磨性优良, 随着碳含量增加, 硬度和相对耐磨性  $\epsilon$  先升高, 然后下降, 其磨损机制从磨粒的显微切削逐渐转变为微观断裂和显微切削共存。

关键词: 过共晶; 高硼; 硼化物; 耐磨粒磨损; 显微组织

中图分类号: TG422.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)04-0089-05

**Abstract:** Hypereutectic high-boron hardfacing alloys containing 0.1-1.0 C, 4-13 Cr, 2.5-3.2 V, 2.2-3.8 B (mass fraction/%) were deposited by using submerged arc welding (SAW) flux-cored wire. The microstructure and boride morphology were investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The microstructure consists of ferrite, martensite, residual austenite, borides and carbide such as M<sub>2</sub>B, M<sub>3</sub>(B, C), V<sub>2</sub>C, etc. The volume fraction of primary boride M<sub>2</sub>B varied with boron content. In addition, the effects of carbon content on hardness and wear properties of high-boron hardfacing alloys were evaluated. The results showed that the hardness value was up to HRC 66.5 and the abrasion resistance was excellent. With the increased of carbon concentration, both the hardness and abrasion resistance firstly enhanced, and then decreased. The wear mechanism changed from abrasive particle micro-cutting to micro-area spalling together with micro-cutting.

**Key words:** hypereutectic; high-boron; boride; abrasion resistance; microstructure

作为一种新型耐磨材料, 高硼合金因其含有一定数量的热稳定性好、显微硬度 HV 高的硬质相颗粒, 如: Fe<sub>2</sub>B(1400~1500), FeB(1800~2000), 表现出较好的耐磨粒磨损性能<sup>[1]</sup>, 与高铬铸铁合金相比, 所需 Cr, Ni, Mo 等合金化元素量少, 经济适用性好。高硼合金通常以铸造成型为主<sup>[2,3]</sup>, 而较少以表面熔敷, 即誉为“再制造工程”<sup>[4]</sup>的堆焊方法制备, 如用于推土机铲刃、犁铧、泥浆泵叶轮、粉尘排除叶片等零件表面的耐磨层堆焊制造或者修复就极为合适。此外, 研究的高硼合金含硼量大多位于 1.5% (质量分数, 下同) 以下, 显微组织属于亚共晶结构, 其硼化物的典型形态是

硼原子优先扩散到晶界等缺陷处而形成的网状或树枝状结构<sup>[5]</sup>, 由于  $\alpha$ -Fe 等基体组织数量偏多, 高硼合金的优良耐磨粒磨损性能尚未得到充分挖掘。E. Baidisch 等<sup>[6]</sup>, F. Bergman 等<sup>[7]</sup>的研究结果显示, 当磨粒比初生碳化物显微硬度低时, 粗大初生碳化物可有效抵抗磨粒磨损。受上述研究结果启发, 并结合以 B<sub>4</sub>C 化合物加入形式硼含量增加一定程度时, 堆焊硼合金开裂的特点<sup>[8]</sup>, 通过采用硼铁 (含硼量 18%), 控制合金中碳含量, 并配合改变其他合金组份加入形式, 进一步降低材料成本, 采用药芯焊丝埋弧堆焊方法制备了硼含量为 2.2%~3.8% 的含有初生 M<sub>2</sub>B 相

的过共晶高硼合金, 对其显微组织及耐磨性进行分析研究。

1 实验

1.1 高硼合金制备

药芯焊丝外皮采用 16mm×0.3mm 的 H08A 钢, 药芯由金属铬( 99% Cr)、钒铁( 50% V)、硼铁( 18% B)、钛铁( 30% Ti)、银片石墨( 含碳量 98% 以上)、碳化硼( B<sub>4</sub>C)、还原铁粉等粉末原料组成。所有药粉研磨过 60 目筛, 称量, 混合, 搅拌均匀, 由药芯焊丝成型机 YHZ-1 轧制为 φ4.4mm 粗丝, 以每次减径 0.2mm、经

拉丝模拉拔减径至 φ3.2mm 使用。  
在 150mm×75mm×16mm 的 Q235 钢试板上, 药芯焊丝用交流埋弧焊机 MZ-1000 堆焊三层, 工艺参数如表 1 所示, 焊剂 HJ260。焊后焊渣自动脱落, 焊缝表面光洁, 无裂纹等缺陷。试样表面磨平后用 HR-150 洛氏硬度计测试硬度, 所制备高硼合金成分及其硬度值如表 2 所示, 其成分( 质量分数/ %) 为: 0.1~1.0 C, 11~13 Cr, 2.5~3.2 V, 2.3~3.8 B, 0.5~1.0 Ti, 0.5~0.8 Si, 0.6~0.9 Mn, 余量为 Fe。另外, 由于药芯焊丝的包粉量有限, 以硼铁和少量 B<sub>4</sub>C 粉代替部分金属铬加入, 制备了 0.75% C, 4%~5% Cr, 2.5%~3.2% V, 3.6%~3.8% B 的 5<sup>#</sup> 高硼合金。

表 1 药芯焊丝埋弧焊工艺参数

Table 1 Processing parameter of flux cored wire submerged arc welding

| Current/ A | Voltage/ V | Electrode extension/ mm | Welding speed/ ( cm · min <sup>-1</sup> ) | Interlayer temperature/ °C | Postweld state |
|------------|------------|-------------------------|---|----------------------------|----------------|
| 500-550    | 30-35      | 30-35                   | 30-33                                     | 150-250                    | Air-cooling    |

表 2 高硼堆焊合金的成分及硬度

Table 2 The composition and the hardness of high-boron hardfacing alloys

| Sample         | Mass fraction/ % |       |         | Hardness |
|----------------|------------------|-------|---------|----------|
|                | C                | Cr    | B       |          |
| 1 <sup>#</sup> | 0.1              | 11-13 | 2.3-2.5 | 41.2     |
| 2 <sup>#</sup> | 0.4              | 11-13 | 2.3-2.5 | 51.2     |
| 3 <sup>#</sup> | 0.7              | 11-13 | 2.3-2.5 | 66.5     |
| 4 <sup>#</sup> | 1.0              | 11-13 | 2.3-2.5 | 62.0     |
| 5 <sup>#</sup> | 0.75             | 4.5   | 3.6-3.8 | 63.8     |

1.2 显微组织及相结构分析

在堆焊焊缝中间线切割制备 12mm×10mm×25mm 金相试样, 用体积分数为 4% 的硝酸酒精腐蚀。用光学显微镜 Axiovert40MAT 观察和分析显微组织; 用 JSM-6360LV 扫描电镜观察硼化物的形貌。

D/MAX2550VB 型 X 射线衍射仪定性分析高硼合金的物相, 衍射样品采用粉末试样, 水冷切取堆焊合金表层金属, 敲碎, 研磨为粉末。

1.3 耐磨粒磨损试验

采用 MLS-23 型湿砂橡胶轮式磨损试验机进行耐磨粒磨损试验, 线切割加工制备 57mm×25.5mm×6mm 耐磨性试样, 参数为: 橡胶轮直径 178mm, 邵尔硬度 60, 所加砝码重 24.5N, 橡胶轮转速 240r·min<sup>-1</sup>, 砂浆比例为 1.5kg 石英砂( 250~425μm) 配 1kg 水。

试样先预磨 1000 转, 冲洗干净, 吹干, 称初重 M<sub>0</sub>, 然后再实验 1000 转后清洗吹干, 称重 M<sub>1</sub>, (M<sub>0</sub>-M<sub>1</sub>) 即为试样磨损绝对失重量 ΔM。以 1<sup>#</sup> 堆焊合金作为

标准试样, 用相对耐磨性 ε 来表征高硼堆焊合金的耐磨性。

ε= ΔM<sub>0</sub>/ ΔM (1)

式中 ΔM<sub>0</sub> 为标准试样的磨损失重。

实验结束后, 将试样表面用无水乙醇清洗, 吹干, 用 JSM-6360LV 扫描电镜观察磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 高硼堆焊合金的显微组织及相分析

高硼堆焊合金的金相组织如图 1 所示, 其 XRD 谱如图 2 所示。由图 1 和图 2 可知, 其基体组织由 α-Fe 铁素体( 浅灰色)+ 马氏体( 深灰色)+ 少量奥氏体 γ-Fe 组成, 硬质相则由大量白色的板条状、块状和针状等 M<sub>2</sub>B 型、条状 M<sub>3</sub>(B, C) 型硼化物和点状碳化物 V<sub>2</sub>C 构成。

从 Fe-B 二元相图<sup>[9]</sup> 可知, 当硼含量高于 3.8%, 熔体温度冷却至 1149 °C, L<sub>3.8</sub> ( 硼含量为 3.8% 的液相) → γ-Fe+ Fe<sub>2</sub>B, 加入强铁素体化元素 Cr, V, Fe-B 合金的共晶成分转变点向左偏移, 形成硼含量低于 3.8% 的过共晶组织。由于 Cr, V 等金属原子代替了部分铁原子, 致使初生 Fe<sub>2</sub>B 改变为 M<sub>2</sub>B, M 代表 Fe, Cr, V 等金属原子。高硼合金的相变过程可描述为: L → M<sub>2</sub>B ( 初生相)+ L → M<sub>2</sub>B ( 初生相)+ 共晶组织( γ-Fe+ M<sub>2</sub>B) → M<sub>2</sub>B ( 初生相)+ 共晶组织( α-Fe+ M<sub>2</sub>B)。富碳含硼的 γ-Fe 析出 V<sub>2</sub>C, M<sub>3</sub>(B, C), 转变为铁素体或者马氏体, 即有: 共晶 γ-Fe → α-Fe+ M<sub>3</sub>(B,

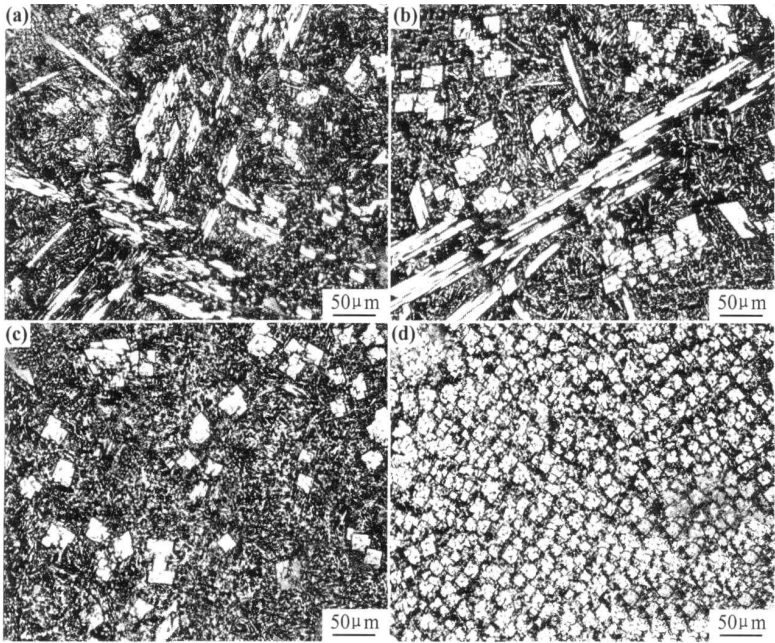


图 1 高硼堆焊合金的显微组织 (a)1<sup>#</sup>;(b)3<sup>#</sup>;(c)4<sup>#</sup>;(d)5<sup>#</sup>  
Fig. 1 Optical microstructure of high-boron hardfacing alloys (a)1<sup>#</sup>;(b)3<sup>#</sup>;(c)4<sup>#</sup>;(d)5<sup>#</sup>

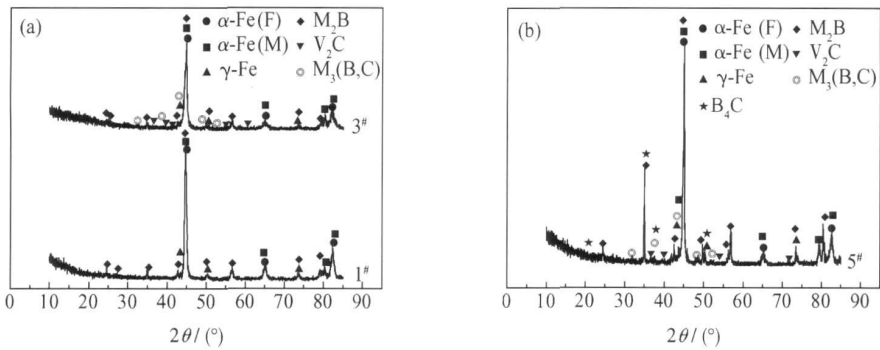


图 2 高硼堆焊合金的 XRD 谱 (a)1<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>;(b)5<sup>#</sup>  
Fig. 2 XRD patterns of high-boron hardfacing alloys (a)1<sup>#</sup> and 3<sup>#</sup>;(b)5<sup>#</sup>

C) + V<sub>2</sub>C, 实际共晶组织为: α-Fe+ M<sub>2</sub>B+ M<sub>3</sub>(B, C)+ V<sub>2</sub>C, 而图 2(a) 所示 M<sub>3</sub>(B, C), V<sub>2</sub>C 相 XRD 特征峰强度低可知, 这两相数量少, 但一定数量细小 V<sub>2</sub>C 相颗粒弥散析出, 使 α-Fe 晶粒减小, 合金韧性增强。

图 1(d) 显示, 硼含量 3.6% ~ 3.8% 的 5<sup>#</sup> 合金具有大量密集分布的四边形初生相, 而图 2(b) 所示其硬质相有 M<sub>2</sub>B, M<sub>3</sub>(B, C), V<sub>2</sub>C 和 B<sub>4</sub>C, 其中 M<sub>2</sub>B 相特征衍射峰强度高, 可确定该初生相为 M<sub>2</sub>B 型硼化物。对比图 1(a) ~ (c) 可知, 初生 M<sub>2</sub>B 相数量主要取决于堆焊合金的硼含量。

0.7% C 的 3<sup>#</sup> 试样初生 M<sub>2</sub>B 相比 0.1% C 的 1<sup>#</sup> 试样尺寸明显大, 而 1.0% C 的 4<sup>#</sup> 试样, 其初生 M<sub>2</sub>B 相尺寸减小, 这表明, 碳含量显著影响高硼合金初生 M<sub>2</sub>B 相的颗粒尺寸。

由于碳原子比硼原子体积小, 且从 Fe-B 二元相图可知, 硼在 γ-Fe 最高溶解度也只有 0.02%<sup>[9]</sup>, 这导致碳原子优先占据 γ-Fe 相的间隙空间, 其结果相当于排斥硼原子, 致使局部区域硼浓度增加, 有利于 M<sub>2</sub>B 相长大。但碳含量过高, γ-Fe 相组织稳定且数量增多, 而 Guo Changqing 等<sup>[10]</sup> 认为固溶 Cr, V 和 Ti 等合金化元素增大 γ-Fe 晶格畸变, 使 γ-Fe 中硼的溶解度提高至 0.185% ~ 0.515%, 从而使局部区域硼原子浓度下降, M<sub>2</sub>B 相尺寸减小。

图 3 为高硼合金的硼化物形态, 其初生硼化物呈板条状、块状分布, 而共晶硼化物则以针状、鱼骨状和蜂窝状等形态分布, 其中图 3(a) 所示 1<sup>#</sup> 合金初生 M<sub>2</sub>B 板条相宽度为 10~ 20μm, 图 3(b) 所示 3<sup>#</sup> 试样该相宽度为 20~ 40μm, 颗粒尺寸偏小, 而图 3(c) 所示

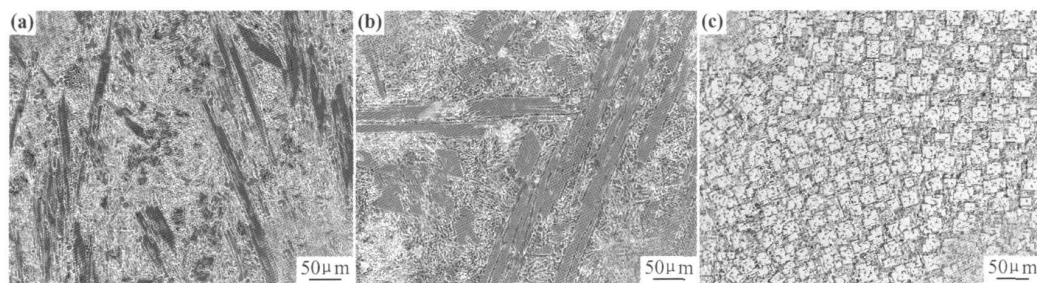


图3 高硼堆焊合金硼化物形貌 (a) 1<sup>#</sup>; (b) 3<sup>#</sup>; (c) 5<sup>#</sup>

Fig. 3 Boride morphology of high-boron hardfacing alloys (a) 1<sup>#</sup>; (b) 3<sup>#</sup>; (c) 5<sup>#</sup>

5<sup>#</sup> 合金  $M_2B$  初生相为四方形, 颗粒长宽为 15~25 $\mu m$ , 且均匀分布。由此可知, 高硼合金的硼、碳含量均对其初生硼化物形态和颗粒影响较大。

## 2.2 堆焊合金的耐磨性

### 2.2.1 碳含量对高硼合金硬度及耐磨性的影响

碳含量对高硼合金的宏观硬度和相对耐磨性  $\varepsilon$  的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 硬度和相对耐磨性  $\varepsilon$  随碳含量提高, 均为先增加后下降。如 0.1% C, 硬度 HRC 仅为 41.2; 0.7% C, 硬度高达 66.5,  $\varepsilon$  从 1.0

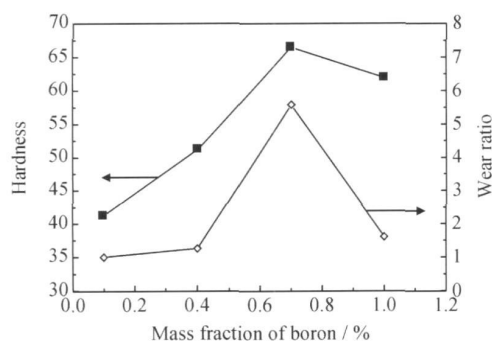


图4 碳含量对高硼堆焊合金硬度及耐磨性的影响

Fig. 4 The effect of carbon content on the hardness and wear ratio of high-boron hardfacing alloys

提升至 5.6; 但碳含量增至 1.0%, 硬度降至 62,  $\varepsilon$  仅为 1.6。另从图 3 可知, 1<sup>#</sup> 试样的共晶组织多, 初生  $M_2B$  相颗粒小; 3<sup>#</sup> 的初生  $M_2B$  相大, 共晶组织少。由于长且宽的初生  $M_2B$  相可以有效阻碍金刚石压头或者磨粒压入, 从而合金表现高的宏观硬度和耐磨性。这说明, 碳含量改变, 引起高硼合金中初生  $M_2B$  相尺寸变化, 从而影响其硬度及耐磨性。

### 2.2.2 表面磨损形貌

从 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 试样的表面磨损形貌(见图 5)可以看出, 经过耐磨粒磨损试验后, 三者表面均有沟槽与显微裂纹, 但沟槽深度与裂纹形态不同, 这表明形成磨损碎屑的机制有两种: 显微切削与断裂。图 5 (a) 显示, 1<sup>#</sup> 试样磨粒切削沟槽较多且较深, 显微裂纹较少; 与 1<sup>#</sup> 试样相比, 图 5 (b) 所示 3<sup>#</sup> 合金切削沟槽深度显著降低, 部分区域出现碎裂、剥落现象; 图 5 (c) 所示的 5<sup>#</sup> 试样的沟槽深度进一步减小, 碎裂、剥落区域面积扩大。与图 3 进行对比分析, 可知这些碎裂区域主要位于初生  $M_2B$  相颗粒之间, 即为共晶组织。这表明, 随着初生  $M_2B$  相体积分数增加, 其磨损机制逐渐从磨粒的显微切削为主, 转变为显微断裂和显微切削共存。

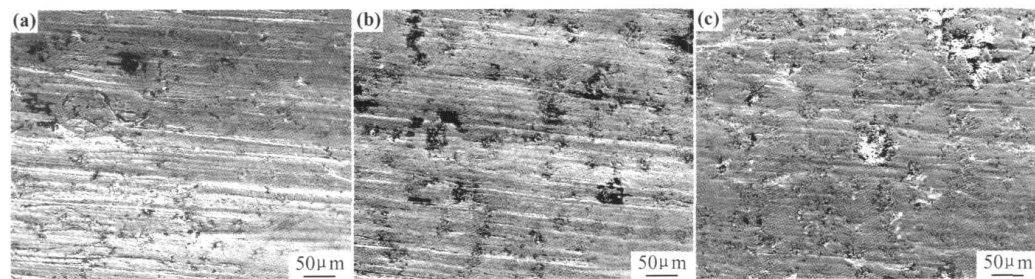


图5 高硼堆焊合金的磨损形貌 (a) 1<sup>#</sup>; (b) 3<sup>#</sup>; (c) 5<sup>#</sup>

Fig. 5 Worn morphologies of high-boron hardfacing alloys (a) 1<sup>#</sup>; (b) 3<sup>#</sup>; (c) 5<sup>#</sup>

在以磨粒显微切削为主要机制的磨损中, 大量细小弥散分布的硬质相颗粒提高合金强度, 增加磨粒楔

入合金表面及其切削运动的阻力, 但部分细小颗粒随切屑流失而丧失耐磨质点作用。粗大初生  $M_2B$  相嵌

入深,不易脱落,显微硬度高,既可有效抵抗磨粒压入,又阻碍磨粒的显微切削运动,从而显著改善合金的耐磨粒磨损性能,但初生  $M_2B$  相过多,共晶组织聚集,断裂韧性下降,裂纹形成和扩展等导致颗粒剥落而造成磨损量增加,微观断裂机制逐渐占主导地位。

### 3 结论

(1) 高硼堆焊合金(0.1%~1.0% C,4%~13% Cr,2.5%~3.2% V,2.2%~3.8% B)的基体组织由  $\alpha-Fe$ +少量  $\gamma-Fe$  组成,硬质相则由大量的初生  $M_2B$  型、少量的共晶  $M_2B$  型、 $M_3(B, C)$  型硼化物和  $V_2C$  构成,其中  $M$  代表  $Fe, Cr, V$  等金属元素,碳含量改变,引起初生  $M_2B$  相尺寸改变而影响其硬度及耐磨性。

(2) 随高硼合金初生  $M_2B$  相体积分数增加,磨损机制逐渐从显微切削为主,转变为显微断裂和显微切削共存,初生  $M_2B$  相尺寸对耐磨粒磨损性能影响显著。

#### 参考文献

- [1] 符寒光,蒋志强.耐磨铸造  $Fe-B-C$  合金的研究[J].金属学报,2006,45(2):545-548.
- [2] FU Han-guang, XIAO Qiang, KUANG Jia-cai, et al. Effect of rare earth and titanium additions on the microstructures and properties of low carbon  $Fe-B$  cast steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 466(1-2):160-165.
- [3] LIU Zhong-li, LI Yan-xiang, CHEN Xiang, et al. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 486(1-2):112-116.

- [4] 徐滨士.纳米表面工程[M].北京:化学工业出版社,2004.10-13.
- [5] JEONG WAN YOO, SEONG HUN LEE, CHONG S YOON, et al. The effect of boron on the wear behavior of iron-based hard-facing alloys for nuclear power plants valves[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 352(1-3):90-96.
- [6] BADISCH E, MITTERER C. Abrasive wear of high speed steels: Influence of abrasive particles and primary carbides on wear resistance[J]. Tribology International, 2003, 36(10):765-770.
- [7] BERGMAN F, HEDENQVIST P, HOGMARK S. The influence of primary carbides and test parameters on abrasive and erosive wear of selected PM high speed steels[J]. Tribology International, 1997, 30(3):183-191.
- [8] 龚建勋,李煌,肖逸锋,等. $Fe-G-Cr-V-B$ 系高铬堆焊合金的显微组织及耐磨性[J].材料工程,2009,(5):22-25.
- [9] 崔崑.钢铁材料及有色金属材料[M].北京:机械工业出版社,1980.83-87.
- [10] GUO Chang-qing, KELLY P M. Boron solubility in  $Fe-Cr-B$  cast irons[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352(1-2):40-45.

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(10JJ6078);湘潭大学科研启动基金资助项目(06QDZ05;09QDZ16)

收稿日期:2009-08-26;修订日期:2010-07-02

作者简介:龚建勋(1973-),男,博士,副教授,从事材料表面工程与功能薄膜方向的研究工作,联系地址:湖南省湘潭市湘潭大学机械工程学院(411105),E-mail: gong309@tom.com

(上接第88页)

- [3] MONTERMOR M F, SIMOES A M, CARMEZIM M J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16):6922-6931.
- [4] MOTTE C, MAURY N, OLIVIER M G, et al. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7):2366-2375.
- [5] FERREIRA M G S, DUARTERR G, MONTEMOR M F, et al. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(17):2927-2935.
- [6] ANDRE D, JEAN P. Study of the deposition of cerium oxide by conversion on aluminium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194(1):1-9.
- [7] MILLER R. Non-toxic corrosion resistant conversion coating for aluminum and aluminum alloys and the process for making the same[P]. USA Patent: 5221371, 1993-6-22.
- [8] DAVÓB, DAMBORENEA DE J J. Use of rare earth as electro-

chemical corrosion inhibitors for an  $Al-Li-Cu$  (8090) alloy in 3.56%  $NaCl$  [J]. Electrochimica Acta, 2004, 52(9):4957-4965.

- [9] 李久青,田虹,卢翠英.铝合金稀土转化膜碱性成膜工艺  $T3/T7$  的研究[J].腐蚀科学与防护技术,1998,10(2):98-102.
- [10] 朱利萍,鲁闽,熊仁章.铝合金稀土盐转化膜耐蚀性能研究[J].兵器材料科学与工程,2007,30(5):60-64.
- [11] AMOTT D R, RYAN N E, HINTON B R W. Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy [J]. Application of Surface Science, 1984, 22(1):236-251.
- [12] SHYU J Z, OTTO K, WATKINS W L H, et al. Characterization of  $Pd/Y$ -alumina catalysts containing ceria [J]. Journal of Catalysis, 1988, 114(1):22-23.

收稿日期:2010-06-21;修订日期:2011-01-23

作者简介:章江洪(1973-),女,博士,副教授,主要从事金属腐蚀与防护研究工作,联系地址:昆明市一二一大街文昌路68号昆明理工大学理学院化学系(650093),E-mail: kmzjhrr@163.com