

文章编号: 0258-7025(2010)07-1903-05

硼对激光熔覆 Fe-Ti-V-C 合金系组织和性能的影响

王晓荣¹ 王新洪¹ 侍国文² 徐晓喙¹

(¹山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 山东 济南 250061)
²盐城市盐南中等专业学校信息工程部, 江苏 盐城 224041)

摘要 采用激光熔覆技术在 Q235 钢表面制备了 Fe-Ti-V-B-C 合金系的陶瓷相颗粒增强涂层, 利用 X 射线衍射 (XRD)、光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、显微硬度计及磨损试验机测试与分析方法, 研究了不同硼铁加入量对熔覆层组织与性能的影响。结果表明, 熔覆层成形好, 表面无夹渣, 且与母材呈良好冶金结合。硼的加入, 细化了涂层中均匀分布的陶瓷相颗粒, 同时使基体组织由针状铁素体组织转变为珠光体和高碳马氏体组织。随着硼铁加入量的增加, 涂层显微硬度随之提高, 当硼铁加入质量分数达到 25% 时, 涂层出现纵向裂纹。通过耐磨损性能测试, 硼铁加入质量分数为 20% 涂层的磨损量仅约为母材的 1/10。

关键词 激光技术; 激光熔覆; Fe-Ti-V-B-C 合金; 硼; 显微硬度; 耐磨损性能

中图分类号 TN249; TG176; TB331 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103707.1903

Effect of Boron Element on the Microstructure and Property of Laser Cladding Fe-Ti-V-C Alloy System

Wang Xiaorong¹ Wang Xinhong¹ Shi Guowen² Xu Xiaokuai¹

¹Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China
²Department of Information Engineering, Yancheng Yannan Specialized Secondary School, Yancheng, Jiangsu 224041 China

Abstract In this study, Fe-Ti-V-B-C alloy coatings reinforced by ceramic particles are produced by laser cladding on the Q235 steel, the influence of ferrobore on the microstructure and property of the coatings is investigated by means of X-ray diffraction (XRD), optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), micro-hardness tester and wear tester. Results show that the coatings are free from slag inclusion, exhibit high formability and good metallurgical bond with the substrate. The boron addition not only refines ceramic particles, but also changes the microstructure of the matrix of coatings from acicular ferrite to pearlite or high carbon martensite. The micro-hardness of the coatings increases while ferrobore content increases, however, when the ferrobore content is beyond mass fraction of 25%, the crack extending along longitudinal direction of the coating is found. Through the test of wear resistance, the weight loss of the coating, which contents mass fraction of 20% ferrobore, is just one tenth of that of the substrate.

Key words laser technique; laser cladding; Fe-Ti-V-B-C alloy; boron; micro-hardness; wear resistance

1 引 言

激光熔覆具有快凝、稀释度小、熔覆层与母材冶金结合好等优点^[1], 正逐步成为一种绿色环保的表面

改性技术。相比 Co 基和 Ni 基合金粉末, Fe 基合金粉末与低碳钢母材更为接近, 且成本较低, 在生产中易于推广^[2]。在低碳钢表面熔覆一层 Fe 基合金

收稿日期: 2009-10-26; 收到修改稿日期: 2009-12-01

基金项目: 山东省科技攻关计划项目 (06GG3203009) 资助课题。

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等方面的研究。

E-mail: xiaorong.1985@163.com

导师简介: 王新洪 (1969—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事金属材料的表面改性技术等方面的研究。

E-mail: xinhongwang@sdu.edu.cn

粉末,可以显著提高其表面耐磨性,从而延长产品使用寿命。Fe-Ti-V-C 与 Fe-Cr-C 合金系以其较好的耐磨性得到较多的研究^[3,4],合金粉末中的(Ti,V)和 C 或 Cr 和 C 达到合适比例时,便可以通过原位合成反应生成稳定的硬质相,它们弥散分布于基体中,显著提高了涂层的硬度和耐磨性。为了进一步改善耐磨合金的组织 and 性能,一些学者尝试在合金系中加入硼,期望得到更好的涂层性能。王智慧等^[5]利用焊条堆焊方法制备了 Fe-Cr-B-C 合金涂层,着重研究了硼对其组织和硬度的影响,结果表明硼在 0.1%~0.9% 范围内提高了涂层的硬质相密度和硬度。本研究是在激光熔覆 Fe-Ti-V-C 合金涂层中加入硼,系统研究了不同硼铁加入量对熔覆层组织和性能的影响。

2 试验材料与方法

选用低碳钢 Q235 作为熔覆母材(硬度约 175.5 HV_{0.3}),其试板尺寸为 50 mm×20 mm×10 mm。合金粉末包括工业用钛铁粉(Fe-Ti30)、钒铁粉(Fe-V50)、石墨(99.5% 纯度)以及纯铁粉(98% 纯度),并按一定比例混合组成,为了改善涂层的组织和性能,尝试加入一定量的硼铁粉(Fe-B16)。熔覆前,以水玻璃作为粘结剂将合金粉末预涂在试板表面,厚度约 1.2 mm。采用 5 kW 横流 CO₂ 激光器,熔覆功率 2500 W,扫描速度 5 mm/s,光斑直径 3 mm,采用 Ar 作为保护气体,流量 15 L/min。

沿熔覆试板横截面制备金相试样,并用体积分数为 3% 的硝酸乙醇溶液腐蚀。利用 D/Max-Rc 型 X 射线衍射(XRD)仪(CuK α),LEICA-MEF4M 型光学显微镜(OM)和 HITACHI SU-70 场发射扫描电镜(SEM)分析了熔覆层的物相结构、显微组织及微区成分,利用 DHV-1000 型显微硬度计测试了涂层的显微硬度,采用 MM-2000 型磨损试验机测试了涂层的耐磨性能,并用失重法评价其耐磨性。

3 试验结果与讨论

3.1 涂层的界面和物相分析

为了研究不同硼铁加入量对熔覆层组织和性能的影响,利用激光熔覆制备了硼铁加入质量分数为 0%,6%,14%,20% 和 25% 5 个熔覆层,分别将其命名为 S1,S2,S3,S4 和 S5 涂层。

5 个涂层表面过渡良好,没有出现表面夹渣等缺陷。图 1 是 S3 涂层熔合线附近的背散电子形貌(BSEM)形貌,涂层与母材的熔合界面狭窄而清晰

可见,呈现良好的冶金结合^[6],在熔合线上下分别是涂层和热影响区(HAZ)。可以看出,硬质相分布弥散,涂层洁净,且没有出现气孔、裂纹等缺陷。

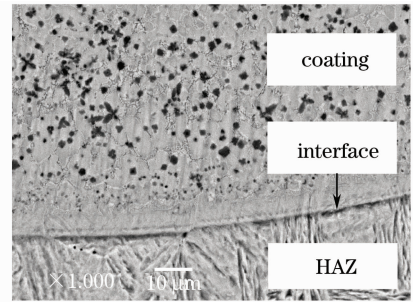


图 1 S3 涂层熔合线附近背散电子形貌

Fig. 1 BSEM near fusion line of S3 coating

图 2(a),(b) 和 (c) 分别是 S4,S3,S1 涂层的 XRD 图谱,S1 涂层物相为 α -Fe,TiC-VC;S3 涂层相组成为 α -Fe,TiC-VC,Fe₃C;而 S4 涂层中除了上述三种物相外,还出现了 Fe₃B。可以证明,在液态熔池中,钛铁、钒铁和石墨通过原位合成反应生成了稳定的 TiC-VC 复合陶瓷相,如图 1 中的黑色颗粒。由于硼在基体 Fe 中的固溶度较小^[7],硼元素除了在高温下的烧损外,剩余的硼在熔池中参与合成反应形成硼化物。由图 2(a)可看出,当硼铁加入质量分数达到 20% 时,涂层中出现硼化物 Fe₃B。

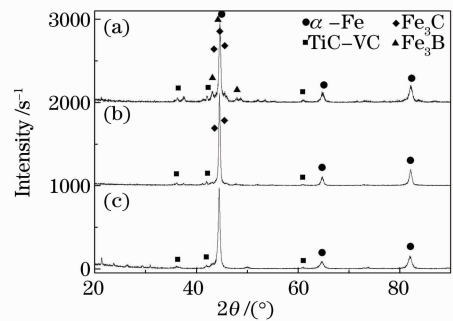


图 2 涂层的 XRD 图谱。(a)S4 涂层;(b)S3 涂层;(c)S1 涂层

Fig. 2 XRD patterns of the coatings. (a)S4;
(b)S3; (c)S1

3.2 涂层的显微组织

为了分析不同硼铁加入量对涂层显微组织的影响,利用 S1,S2,S3 和 S4 4 个涂层进行对比,图 3 分别是它们的二次电子形貌。不加入硼铁时,在液态熔池中,碳化物熔点较高首先析出,随着温度降低,原始奥氏体开始析出,继而针状铁素体在原始奥氏体晶界形核析出,冷却到一定温度,涂层基体全部转变为针状铁素体组织^[8]。由 S1 涂层形貌看出,其组织为针状铁素体和粒状或花状硬质相颗粒^[9]。

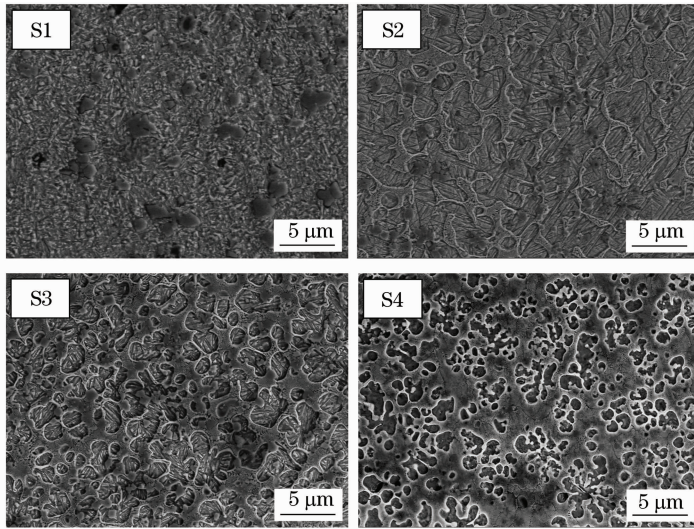


图 3 4 个涂层的二次电子形貌

Fig. 3 SEM of four coatings

在液态熔池形核析出奥氏体的过程中,硼的加入可以阻碍先共析铁素体在奥氏体晶界形核,以保证奥氏体的稳定性,使其在共析点发生共析转变成珠光体。激光熔覆具有快速冷却凝固的特点,部分原始奥氏体来不及发生共析转变,在快冷条件下极易转变成高碳马氏体。由 S2,S3 和 S4 涂层形貌看出,除了硬质相颗粒外,涂层基体均为珠光体和高碳马氏体组织,且珠光体数量随硼铁加入的增多而

增加,这主要是因为高温下硼易于以原子状态偏聚于奥氏体晶界,以促进原始奥氏体的稳定性,硼铁加入越多,会有越多的硼原子偏聚于晶界,致使更多的原始奥氏体以共析转变析出珠光体。还可以发现,硼加入细化了涂层中的硬质相颗粒,原因是硼易于偏聚于晶界,降低了涂层内部的晶界能,从而抑制了晶粒的长大^[10]。

图 4 是对含 S3 涂层进行的一次线扫描,由各元

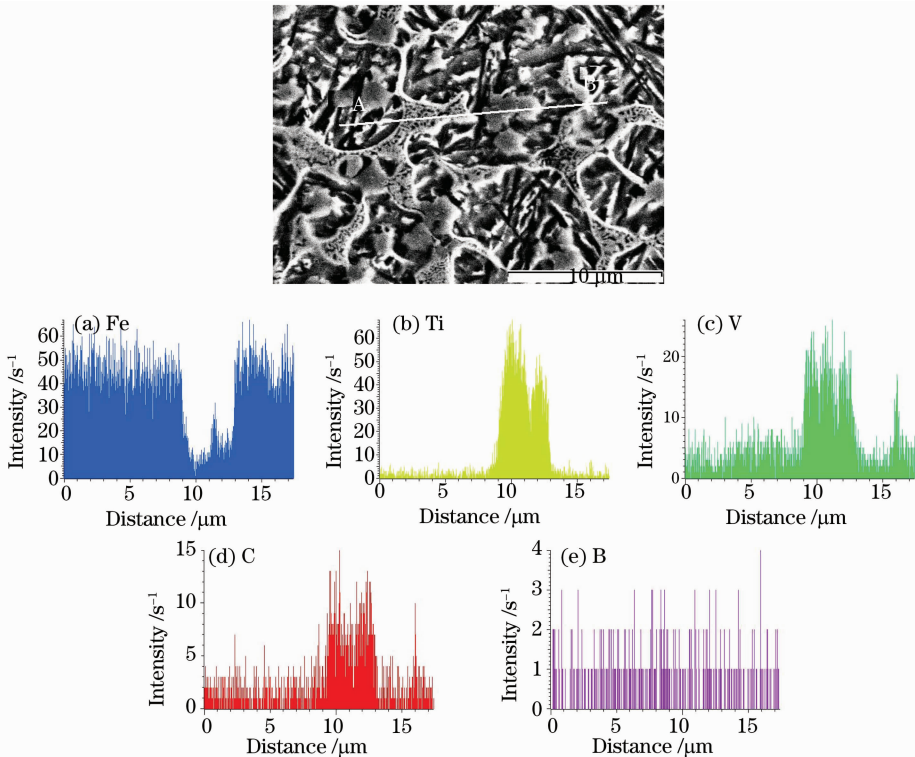


图 4 S3 涂层各元素的线分布图

Fig. 4 SEM line scanning of elements in S3 coating

素的线分布图可以看出:灰色的粒状组织富 Ti, V 和 C 元素, 贫 Fe, 判断为 TiC-VC 的复合陶瓷相; 其余组织富含 Fe 元素, 贫 Ti, V 和 C, 则认为是涂层的基体, 根据其形貌, 可以知道分别为珠光体和高碳马氏体组织。同时, V 元素的分布相对弥散, 除了形成硬质陶瓷相, 还有部分固溶于涂层基体^[11], 形成固溶强化, 进一步提高了涂层的强度和硬度。考虑到冶金反应过程中硼的烧损, 涂层中的含硼量较少, 且硼元素主要以少量硼化物形式存在, 因而在线分布图上硼的分布特征并不明显。

硼铁加入质量分数达到 25% 时(即含硼质量分数约为 4%), 涂层搭接处出现了纵向裂纹, 如图 5 所示。涂层发生断裂, 主要是因为当硼铁加入达到一定量时, 涂层中便会出现过多的硼化物。它们熔点高, 硬度也高, 但是其脆性大, 强度和塑性较差, 在涂层中的过量分布极易增加涂层的裂纹敏感性。相比其他表面处理技术, 激光熔覆具有快速凝固的特征, 会使熔覆层在冷却变形过程中产生较大的内应力^[12], 当内应力的作用超出晶界的结合力时, 便会发生纵向裂纹的产生。

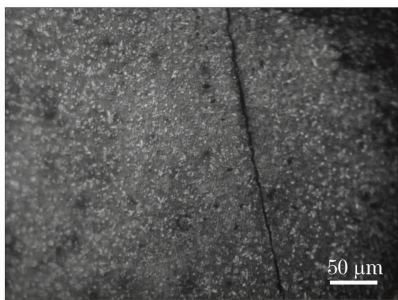


图 5 S5 涂层出现纵向裂纹的金相照片

Fig. 5 Metallograph of S5 coating with longitudinal crack

3.3 涂层的显微硬度和耐磨损性能

图 6 是不同硼铁加入量的 4 个涂层从表面到热影响区的硬度分布图, 可以看出, 4 个涂层的显微硬度分布比较均匀, 且比起熔覆母材的显微硬度有显著提高。显微硬度由高到低分别为 S4 涂层, S3 涂层, S2 涂层和 S1 涂层。即随着硼铁加入量的增多, 涂层的显微硬度随之增加。

合金涂层的显微硬度与其组织类型、数量、尺寸和分布等许多因素有关。S1 涂层基体为针状铁素体, S2 涂层中出现了高碳马氏体组织, 高碳马氏体含碳量高, 硬度也高, 同时硼加入细化了硬质相颗粒, 这两个因素导致 S2 涂层的显微硬度稍高于 S1 涂层。相比 S2, S3 和 S4 3 个涂层, 虽然随着硼含量

的增加, 涂层中珠光体数量增加而马氏体数量减少, 致使涂层硬度有下降的趋势, 但因受硬质颗粒相细化和硼化物数量增加两个因素的影响, 使得 3 个涂层显微硬度会随硼元素的增加而提高。

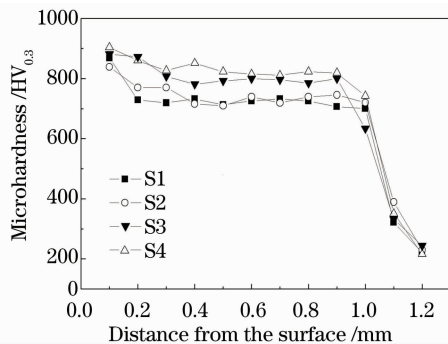


图 6 涂层的显微硬度沿涂层深度方向分布图

Fig. 6 Microhardness distribution along the depth of the coatings

图 7 是 S4 涂层和母材的滑动磨损试验对比图, 相比母材, S4 涂层的耐磨损性能有较大提高。经过 25 min 的磨损试验, 其磨损量仅约为母材的 1/10, 因而这样的涂层具有广泛的工程应用前景。

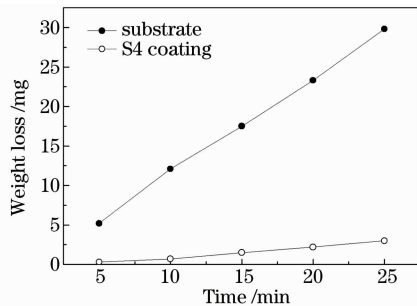


图 7 S4 涂层与母材磨损失重

Fig. 7 Weight loss of S4 coating and the substrate

图 8 是 S4 涂层的磨损形貌, 可以明显看到一些细小的陶瓷颗粒分布于其中, 它们的存在阻碍了涂层基体发生塑性变形, 起钉扎作用^[13], 进而减弱了磨轮上的硬质凸点对 S4 涂层的犁削效应, 同时在磨轮一定载荷的挤压下, 由于涂层具有较高的显微硬

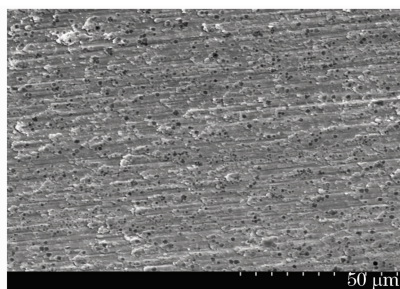


图 8 S4 涂层的磨损形貌

Fig. 8 Wear morphology of S4 coating

度,表面出现了局部的剥落。因而,S4 涂层的磨损机制主要为显微切削和局部的层片剥落^[14,15]。

4 结 论

利用激光熔覆制备得到的 Fe-Ti-V-B-C 合金涂层,表面过渡良好,内部洁净,没有出现气孔、裂纹等缺陷。S1 涂层物相为 α -Fe, TiC-VC, S3 涂层相组成包括 α -Fe, TiC-VC, Fe₃C, 而 S4 涂层中除了上述三种物相外,还出现了 Fe₃B。

在 Fe-Ti-V-C 合金涂层中加入硼,可以细化涂层中的硬质相颗粒,同时可以改善涂层基体组织。不加入硼时,涂层基体为针状铁素体;加入硼后,涂层基体转变为珠光体和高碳马氏体组织。当硼铁加入达到质量分数 25% 时,涂层出现纵向裂纹。在 0~20% 的质量分数范围内,涂层的显微硬度随着硼铁加入的增多而提高。S4 涂层硬度较高且没有出现裂纹,在相同磨损条件下,其磨损量仅约为母材的 1/10。

参 考 文 献

- Huang Fengxiao, Chen Li, Liu Ximing *et al.*. Microstructure and property of multirun laser cladding Fe-base alloy [J]. *Hot Working Technology*, 2007, **36**(23): 57~60
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**(23): 57~60
- Si Songhua, Chen Juan, Ding Xiaoli *et al.*. Microstructure and properties of laser cladding Cr₃C₂/Fe composite coatings [J]. *Journal of Anhui University of Technology*, 2008, **25**(4): 367~370
斯松华, 陈娟, 丁晓丽等. 激光熔覆 Cr₃C₂/Fe 复合涂层的组织与磨损性能 [J]. *安徽工业大学学报*, 2008, **25**(4): 367~370
- Xiao Yifeng, Chen Yu, Gong Jianxun *et al.*. Microstructure and properties of wear-resistant deposited metal of flux-cored wire with Fe-Cr-C system [J]. *Hot Working Technology*, 2008, **37**(11): 1~3
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
- Wang Xinhong, Han Fang, Liu Xuemei *et al.*. Microstructure and wear properties of the Fe-Ti-V-Mo-C hardfacing alloy [J]. *Wear*, 2008, **265**(5-6): 583~589
- Wang Zhihui, He Dingyong, Wang Yueqin. The effect of boron on the microstructures of Fe-Cr-C hardfacing alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2001, (10): 18~20
王智慧, 贺定勇, 王月琴. 硼对 Fe-Cr-C 耐磨堆焊合金组织的影响 [J]. *材料工程*, 2001, (10): 18~20
- Zhang Xianhu, Chao Mingju, Liang Erjun *et al.*. In-situ synthesis of TiC-ZrC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 998~1004
张现虎, 晁明举, 梁二军等. 激光熔覆原位生成 TiC-ZrC 颗粒增强镍基复合涂层 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 998~1004
- Xu Gang, Li Jun, Xiao Xueshan *et al.*. Effect of boron on hot workability, structure and mechanical properties of austenite heat resistant steel TP347H [J]. *Special Steel*, 2008, **29**(2): 23~25
徐刚, 李钧, 肖学山等. 硼对奥氏体耐热钢 TP347H 热加工性、组织和力学性能的影响 [J]. *特殊钢*, 2008, **29**(2): 23~25
- Liu Zhi'en. Fundamentals of Material Science [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2004, 153~155
刘智恩. 材料科学基础 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2004, 153~155
- Zhang Weiping, Liu Zhonghua. Study on microstructure of in-situ synthesis of TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni metal-ceramics composite coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7): 1091~1094
张维平, 刘中华. 激光熔覆原位合成 TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni 金属复合材料涂层 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(7): 1091~1094
- Zhao Zhenhua, Chen Weiqing, Yuan Hui *et al.*. Effect of boron on grain size of low-carbon steel [J]. *Iron and Steel*, 2006, **41**(3): 85~87
赵振华, 陈伟庆, 袁辉等. 硼对低碳钢晶粒尺寸的影响 [J]. *钢铁*, 2006, **41**(3): 85~87
- 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
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, Zou Zengda, Wang Xinhong *et al.*. Investigation on phase constituents and microstructure of in-situ Fe-Ti-B composite coatings fabricated by laser cladding [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2008, **29**(10): 134~138
杜宝帅, 邹增大, 王新洪等. 激光熔覆原位自生 Fe-Ti-B 系复合涂层物相组织研究 [J]. *材料热处理学报*, 2008, **29**(10): 134~138
- He Qingkun, Wang Yong, Zhao Weimin *et al.*. Interface microstructure and wear properties of TiC-Ni-Mo coatings prepared by in-situ fabrication of laser cladding [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2009, **30**(1): 77~80
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
- Wang Ling, Chen Zhigang, Zhu Xiaorong *et al.*. Effects of laser remelting on wear resistance of Ni-WC composite coatings by flame-spraying [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(2): 281~286
王玲, 陈志刚, 朱小蓉等. 激光重熔对火焰喷涂法制备 Ni-WC 复合涂层耐磨性能的影响 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(2): 281~286
- Jing Xiaoding, Chao Mingju, Sun Haiqin *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of Cr₃C₂-CrB reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 231~237
敬晓定, 晁明举, 孙海勤等. 原位生长 Cr₃C₂-CrB 复合增强镍基激光熔覆层研究 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(1): 231~237