

钒对过共晶 Fe-Cr-Ni-C 耐磨涂层的影响

杨志伦¹, 汤文博¹, 梁宇飞¹, 王腾飞², 黎文强²

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南郑州 450001; 2. 河南省煤科院耐磨技术有限公司, 河南郑州 450001)

摘要: 采用反应等离子熔覆工艺制备过共晶Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层, 涂层组织主要由奥氏体和 $(Cr, Fe)_7C_3$ 型碳化物以及少量的马氏体组织组成。大量硬度较高的 $(Cr, Fe)_7C_3$ 型碳化物均匀分布在以奥氏体为主的基体中, 使涂层兼具较高的耐低应力磨料磨损能力以及良好的抗氧化性和耐蚀性等优异的综合性能, 得到广泛应用。但粗大的脆性初生 $(Cr, Fe)_7C_3$ 型碳化物在磨损过程中容易发生破碎而剥落。为了提高Fe-Cr-Ni-C涂层的耐磨性, 本文研究了不同钒含量对涂层组织和性能的影响。采用粉末等离子熔覆工艺, 在Fe-Cr-Ni-C自熔性合金粉末的基础上分别加入2%、4%、6%、8%的钒, 制备出不同钒含量的过共晶Fe-Cr-Ni-C涂层。利用光学显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、显微硬度计、磨料磨损试验等手段, 对涂层的组织和性能进行分析。试验结果表明, 钒主要分布在 $(Cr, Fe)_7C_3$ 型碳化物中, 形成强度更高的 $(Cr, Fe, V)_7C_3$ 型碳化物。涂层的硬度和耐磨性随着钒含量的增加逐渐提高; 当钒含量为6%时, 涂层成形良好, 涂层中没有发现裂纹, 相对于不加钒的Fe-Cr-Ni-C涂层, 耐磨性提高了1.65倍。所以在Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层中加入适量的钒, 可以增加 $(Cr, Fe)_7C_3$ 型碳化物的强度, 有效提高涂层的耐磨性。

关键词: 等离子熔覆; 钒含量; 显微组织; 硬度; 耐磨性

激光束、等离子束等高能密度束被越来越多地用于表面改性技术^[1], 其中, 等离子熔覆工艺的生产成本较低, 仅为激光熔覆工艺的1/4~1/6。此外, 研究表明, 等离子熔覆工艺的生产效率是激光熔覆工艺的6~10倍, 粉末利用率是激光熔覆工艺的2~4倍^[2-4]。等离子熔覆设备的操作相对简单, 熔覆层成形好, 是一种极具前景的表面改性技术^[5-9]。

采用等离子熔覆工艺制备高铬铁基涂层的过程中, 对涂层影响较大的主要是熔覆工艺参数和熔覆粉末成分。通过查阅文献资料, 关于在等离子熔覆工艺条件下, 研究钒对过共晶Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层性能的影响的资料比较少。国外有关学者对Fe-Cr-V-C相平衡进行了试验和热力学分析, 研究表明, V主要存在于 M_7C_3 型碳化物中。V和C不仅形成初生碳化物, 还能形成二次碳化物, 使基体中的含碳量降低, 提高 M_s 点, 在铸态下容易获得马氏体组织, 并且硬度、韧性和耐磨性都有所提高^[10]。Radulovi C M等人分别研究了在铸态和热处理态下, V的加入对高铬Fe-Cr-C合金断裂韧性和磨损抗力的影响; 研究表明, V的加入使组织细化, 使 M_7C_3 型碳化物细化和分布更加孤立, 共晶团形貌显著改善, V含量为3.28%时, 涂层的磨损抗力最高; 此外, V还能降低碳在奥氏体中的固溶度, 增加奥氏体的不稳定性, 使 M_s 点上升, 在铸态下容易获得马氏体, 有效提高涂层的耐磨性, 应用V钛低铬白口铸铁生产抛丸机叶片, 可使材料的使用寿命比普通材质的抛丸机叶片提高两倍以上^[11]。

本文采用单一变量研究方法, 通过改变钒含量, 对过共晶Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层的组织和性能进行研究, 利用金相分析、XRD、SEM、磨料磨损等手段来探究钒对涂层组织和性能的影响。

作者简介:

杨志伦(1991-), 男, 硕士生, 主要研究方向为材料表面改性技术。E-mail: 1275509906@qq.com

通讯作者:

汤文博, 男, 副教授。E-mail: twb6751@zzu.edu.cn

中图分类号: TG147

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)03-0250-04

收稿日期:

2018-08-27 收到初稿,
2018-08-31 收到修订稿。

1 试验方法

试验材料主要有基材和合金粉末两部分。基材选用Q235碳素结构钢, 钢板的化学成分(质量分数, %)为: C \leq 0.18、0.35~0.80 Mn、Si \leq 0.30、S \leq 0.040、P \leq 0.040, 尺寸为: 150 mm \times 100 mm \times 12 mm。合金粉末由钒铁(50.12% V, 3.8% Al)、高碳铬铁(58% Cr, 8.96% C)、低碳铬铁(60.12%, 0.072% C)、硼铁(19.36% B, 0.38% C)、硅铁(72.56% Si)、纯镍粉(99.9% Ni)、纯锰粉(99.0%)、纯铁粉(99.0%)组成, 各种粉末的粒度范围为80~200目, 按成分要求以一定比例机械混合均匀, 粉末设计的理论含量如表1所示。

等离子熔覆设备采用LU-F400-D400型等离子堆焊机, 熔覆前对试板进行机械打磨以去除表面的氧化物, 并用乙醇清洗、吹干后使用。根据实验室的试验经验, 选用经过优化的试验工艺参数为: 焊接电流120 A, 送粉速度30 g/min, 摆幅25 mm, 摆频30次/min, 纵移速度0.4 mm/s, 离子气(高纯Ar)4 L/min, 送粉气(高纯Ar)2.5 L/min, 保护气(高纯Ar)3 L/min, 工件与喷嘴的距离为10 mm, 焊道长度为80 mm, 单道熔敷。

采用电火花线切割设备在涂层上切取大小为10 mm \times 10 mm \times 15 mm的金相试样和大小为30 mm \times 20 mm \times 15 mm的磨损试样; 对金相试样进行磨样、抛光、腐蚀, 采用卡林1#腐蚀剂进行腐蚀, 腐蚀剂成分为: CuCl₂ 1.5 g, HCl 33 mL, H₂O 33 mL, 腐蚀时间为10 s; 采用HXD-1000TMC型数字式显微硬度计分别测量涂层中共晶组织和初生碳化物的硬度, 随机测量五次取其平均值; 利用Nikon MA100N型金相显微镜对涂层的组织进行分析; 采用日本理学XRD衍射仪(Rigaku Ultima IV)对涂层的物相进行分析; 通过Quanta 200型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微组织形貌; 在MLG-130型干式橡胶轮磨粒磨损试验机上进行磨损试验, 橡胶轮直径229 mm, 转速200 r/min, 试验载荷设定为45 N, 磨料采用大小为80~150目的圆形棕刚玉磨料; 将试样表面打磨平整后在磨损试验机上先预磨500 r,

正式磨损2 000 r; 正式磨损前、后用无水乙醇对试样进行清洗、吹干, 并用分度值为0.001 g的电子天平对磨损试样进行称重, 每组成分测三次取其平均值作为最后的磨损失重结果。

2 试验结果与分析

2.1 涂层的显微组织结构分析

不加钒和含钒6%的Fe-Cr-Ni-C涂层的金相显微组织形貌如图1所示。与不加钒的Fe-Cr-Ni-C涂层的金相组织相比, 加入6%的钒之后, 涂层中的碳化物面积增加, 初生碳化物形态得到改善, 尺寸趋于均一。

含钒6%涂层的X射线衍射结果表明, 涂层中主要含有奥氏体和M₇C₃型碳化物及少量VC, 分析结果如图2所示。

含钒6%涂层的SEM及EDS结果如图3和表2所示。结合X射线衍射结果判断, 涂层中M₇C₃型碳化物为(Cr, Fe, V)₇C₃型碳化物。图中少量深灰色点状碳化物为以VC为主的复杂碳化物。钒主要固溶在(Cr, Fe)₇C₃中, 奥氏体基体中的钒含量很低。结合涂层的金相组织进行分析, 涂层在凝固过程中, V会替代(Cr, Fe)₇C₃碳化物中的部分Fe和Cr形成(Cr, Fe, V)₇C₃型碳化物, 从而增加初生碳化物的数量, 如图1所示。

2.2 涂层的硬度与耐磨性分析

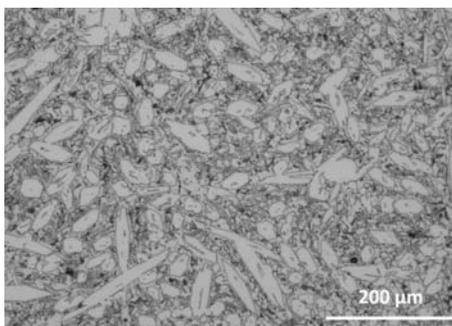
2.2.1 涂层的硬度分析

显微硬度测试结果表明: 不含钒和含钒共晶组织

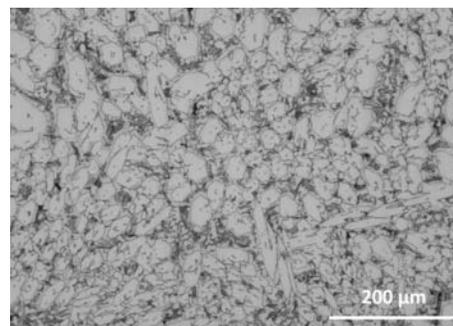
表1 等离子熔覆涂层的粉末组分

Table 1 Component design of powder composition for plasma cladding coating

编号	C	Cr	Mn	Ni	Si	B	V	Fe
1#	5	40	1.5	12	3	1	0	余量
2#	5	40	1.5	12	3	1	2	余量
3#	5	40	1.5	12	3	1	4	余量
4#	5	40	1.5	12	3	1	6	余量
5#	5	40	1.5	12	3	1	8	余量



(a) 不加钒的金相组织



(b) 含钒6%时的金相组织

图1 不加钒与含钒6%的金相显微组织形貌

Fig. 1 Microstructure of samples without vanadium and with 6% vanadium

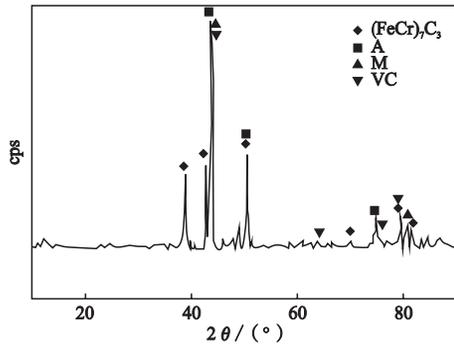


图2 含钒6%时的X射线衍射结果

Fig. 2 X-ray diffraction result of sample with 6% vanadium content

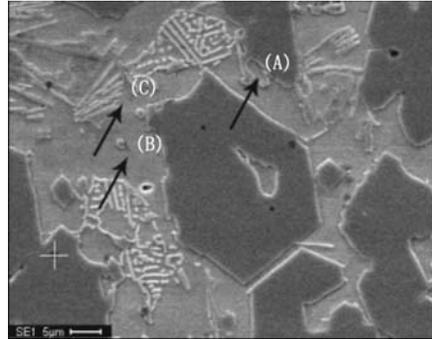


图3 含钒6%时的SEM形貌

Fig. 3 SEM morphology of 6% vanadium

表2 含钒6%时EDS结果
Table 2 EDS results of 6% vanadium

能谱位置	C	Fe	Cr	V	Al
A	12.84	21.13	55.62	9.03	
B	8.64	33.59	44.22	7.26	
C	4.21	58.04	11.51	1.31	
“十”字处	9.06	11.23	33.60	27.17	11.03

显微硬度分别为HV429和HV433，初生碳化物硬度分别为HV1 507和HV1 895。如图4所示，随着钒含量的增加，Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层的硬度逐渐增加。当钒含量增加到8%时，涂层表面出现垂直于熔合线的横向裂纹，如图5所示，结合组织分析可知，这主要是由于钒主要固溶到 M_7C_3 型碳化物中，增加碳化物的数量（如图1所示），使涂层的韧性降低。

2.2.2 耐磨性分析

采用干式橡胶轮磨损试验机对钒含量不同的涂层进行磨损试验，以Q235基材的耐磨性为1，不同涂层的磨损失重及相对耐磨性如表3所示。

随着钒含量的增加，Fe-Cr-Ni-C涂层在棕刚玉磨料磨损条件下的耐磨性增加显著，这是由于含钒过共晶Fe-Cr-Ni-C涂层中分布着大量的高硬度 $(Cr, Fe, V)_7C_3$ 型碳化物，强度相比于 $(Cr, Fe)_7C_3$ 型碳化物得到明显提高，在涂层中起到抗磨骨架的作用，有效阻碍棕刚玉磨料对碳化物的切削作用，大大提高涂层在高硬度磨料磨损条件下的耐磨性。当钒含量为6%时，涂层的耐磨性相对不加钒时明显改善，相对耐磨性是不含钒Fe-Cr-Ni-C涂层的1.65倍，涂层成型良好，涂层中未出现裂纹等缺陷。在应力要求较高的场合，还可以通过适当降低钒含量来提高涂层的韧性，满足Fe-Cr-Ni-C涂层的使用性能。

3 结语

(1) 采用粉末等离子熔覆工艺，在Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层中加入一定量的钒，钒主要固溶在 $(Cr, Fe)_7C_3$

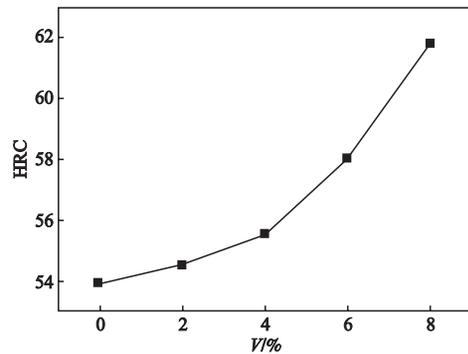


图4 钒含量不同时涂层的洛氏硬度

Fig. 4 Rockwell hardness of different vanadium content coatings

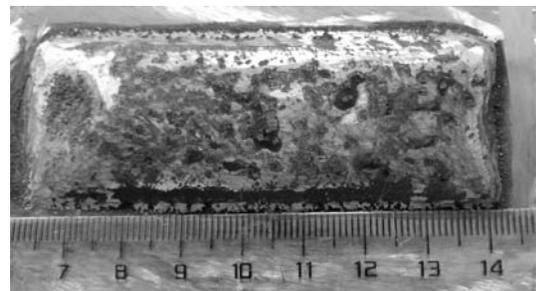


图5 含钒8%时涂层表面出现的宏观裂纹

Fig. 5 Macroscopic crack on the surface of sample with 8% vanadium content

表3 钒含量不同时涂层的磨损失重和相对耐磨性
Table 3 Weight loss and relative wear resistance of different vanadium content coatings

磨损试样	磨损失重/g	相对耐磨性
Q235	0.898	1.00
0%V	0.278	3.23
2%V	0.249	3.61
4%V	0.217	4.14
6%V	0.168	5.35
8%V	0.133	6.75

型碳化物中,形成 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{V})_7\text{C}_3$ 型碳化物。

(2) $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{V})_7\text{C}_3$ 型碳化物的显微硬度相比于 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 型碳化物得到明显提高;随着钒含量的增加,涂层的洛氏硬度值逐渐增加。当钒含量为8%时,涂层表面出现了少量宏观裂纹。

(3) 采用棕刚玉作为磨料,试样在干式橡胶轮磨料磨损试验条件下,随着钒含量的增加,涂层的耐磨性逐渐增加,当钒含量为6%时,涂层成形良好,涂层中没有发现裂纹,相对耐磨性是不含钒Fe-Cr-Ni-C涂层的1.65倍。

(4) 采用钒对Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层进行强化,可以有效提高涂层在磨料磨损条件下的耐磨性,通过调整钒的加入量,可以使Fe-Cr-Ni-C耐磨涂层满足不同应力条件下的耐磨性。

参考文献:

- [1] SAUNDERS S R J, NICHOLLS J R, Coatings and surface treatment for high temperature oxidation resistance [J]. Materials Science Technology, 1985, 5 (8): 780-798.
- [2] 胡冰, 贺子义, 陆益军, 等. 等离子熔覆WC复合厚涂层特性研究 [J]. 陶瓷学报, 2007, 28 (1): 34-38.
- [3] 高华, 吴玉萍, 陶翀, 等. 等离子熔覆Fe基复合涂层的组织与性能 [J]. 金属热处理, 2008, 33 (8): 41-43.
- [4] 向永华, 徐滨士, 吕耀辉, 等. 微束等离子粉末熔覆金属零件直接快速成形研究 [J]. 中国表面工程, 2009, 22 (4): 44-48.
- [5] WANG Yaowen, LÜ Qiang, SUN Zhenguó, et al. Relationship between sound signal and weld status in plasma arc welding [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11 (1): 54-57.
- [6] MA Shengli, LI Yanhuai, NAN Junma, et al. Pulsed DC plasma enhanced chemical vapor deposited TiN/TiC (C, N) multilayer coatings [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10 (4): 89-92.
- [7] JI Hongbing, XIA Lifang, MA Xinxin, et al. Tribological behavior of different films on Ti-6Al-4V alloy prepared by plasma-based ion implantation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10 (4): 493-497.
- [8] ZHOU Jian, HE Wei, YUAN Runzhang, et al. Emission spectra of microwave plasma and MPCVD transparent diamond film [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10 (4): 502-504.
- [9] 刘均海, 黄继华, 刘均波, 等. 等离子熔覆TiC/Fe-Cr金属陶瓷复合涂层 [J]. 焊接学报, 2011, 32 (1): 93-96.
- [10] 子澍. 含钒高铬白口铸铁的结晶特点及钒对合金显微组织的影响 [J]. 铸造, 2006, 55 (2): 185-187.
- [11] RADULOVIC M, FISET M, PEEV K, et al. The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (19): 5085-5094.

Effects of V on Hypereutectic Fe-Cr-Ni-C Wear Resistant Coating

YANG Zhi-lun¹, TANG Wen-bo¹, LIANG Yu-fei¹, WANG Teng-fei², LI Wen-qiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Henan Coal Science Research Institute Wear-Resisting Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract:

The eutectic Fe-Cr-Ni-C wear-resistant coating was prepared by reactive plasma deposition. The coating structure mainly consisted of austenite and $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ type carbide and a small amount of martensite. Many carbides of $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ type with higher hardness were uniformly distributed in the austenite-based matrix, which made the coating have excellent comprehensive properties such as high abrasive wear resistance, good oxidation resistance and corrosion resistance. However, the coarse brittle primary $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ carbides were prone to fragmentation and exfoliation during wear. In order to improve the wear resistance of Fe-Cr-Ni-C coating, the effects of different vanadium content on the structure and properties of the coating were studied. The hypereutectic Fe-Cr-Ni-C coatings with different vanadium contents were prepared by powder plasma cladding with 2%, 4%, 6% and 8% vanadium respectively added on the basis of Fe-Cr-Ni-C self-fluxing alloy powder. The structure and properties of the coatings were analyzed by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness tester and abrasive wear test. The experimental results showed that vanadium mainly distributed in $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ carbides and formed $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{V})_7\text{C}_3$ carbides with higher strength. The hardness and wear resistance of the coatings increased with the increase of vanadium content. When the vanadium content was 6%, the coatings formed well and no cracks were found in the coatings. Compared with the Fe-Cr-Ni-C coatings without vanadium, the wear resistance was increased by 1.65 times. Therefore, the strength of $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ carbides can be increased and the wear resistance of Fe-Cr-Ni-C wear-resistant coatings can be effectively improved by adding appropriate vanadium.

Key words:

plasma cladding; V content; microstructure; hardness; wear resistance