

纳米陶瓷中间合金增强高铬铸铁铸渗层的研究

谢文芳¹, 邵星海^{2,3}, 毛志平^{4,5}

(1. 中国航空工业集团公司洛阳电光设备研究所, 河南洛阳 471004; 2. 清华大学天津高端装备研究院洛阳先进制造产业研发基地, 河南洛阳 471009; 3. 清研特材科技(洛阳)有限公司, 中国洛阳 471004; 4. 河南科技大学, 河南洛阳 471004; 5. 有色金属新材料与先进加工技术省部共建协同创新中心, 河南洛阳 471004)

摘要: 采用将纳米陶瓷颗粒单独加入或者混入中间变质合金后加入两种方法, 通过传统的砂型铸渗工艺在中碳铸钢ZG270-500表面分别制备出纳米粉末增强高铬铸铁铸渗层和纳米变质合金增强高铬铸铁铸渗层两种材料。通过微观组织分析和耐磨性能测试发现: 将纳米TiN颗粒以粉末形式直接加入, 渗层中的碳化物分散较为均匀, 但仍保留有不明显的网状特征; 加入变质合金的渗层中碳化物呈颗粒状、棒状或层片状独立分布; 若变质合金中加入稀土, 渗层中碳化物呈细小的颗粒状, 在基体中均匀弥散分布, 因此它的硬度较高, 耐磨性能最好。

关键词: 纳米陶瓷; 中间合金; 铸渗层; 耐磨性

在钢铁基强化材料中, 通过铸渗工艺在钢铁铸件的表层得到合金耐磨材料的方法, 具有工艺简单、生产周期短、成本低等优点, 适合具有局部强化要求的工件^[1]。但是由于在合金化过程中母材保持液态的时间短, 合金层容易产生气孔、夹渣等缺陷, 所生产的铸件表面平整度较差, 合金层厚度较小。因而应用领域只局限于冶金、建材、矿山等行业生产的部分零件, 例如传输轧件的关键零件导卫板、球磨机衬板等装置。钢铁基铸渗表面强化技术在导卫板的应用已取得较大的突破, 人们通过在合金粉末中加入大颗粒的硬质粉末, 利用铸渗工艺能够成功地在铸钢基表面制备出一层4~6 mm厚的硬质颗粒/钢铁基合金复合层^[1-2]。所加入的硬质材料粉末主要起到耐磨硬质相的作用, 能够在合金层已有的较高耐磨性基础上进一步提高表层材料的耐磨性能。但是这种强化方法在提高材料强度的同时, 也降低了材料的韧性, 硬质相的选择具有较大的局限性。

纳米材料因其纳米尺寸有着许多特殊的性能, 因而纳米材料的应用一直是材料研究的热点问题。以纳米陶瓷颗粒为增强材料, 通过铸渗工艺加入到钢铁基表面合金层中, 制备出新型纳米颗粒增强钢铁基合金耐磨材料, 该技术能在不影响表面合金韧性条件下, 进一步提高材料的强度和高温高速磨损性能^[3-6]。同时铸渗过程中合金的快速凝固能够有效地抑制纳米颗粒的团聚现象。例如通过铸渗工艺将纳米陶瓷颗粒加入到导卫板表面铸渗层中, 能够使其具有耐热、耐磨、耐疲劳等优良性能, 从而延长导卫板的使用寿命, 节约使用成本, 解决高速线材轧机导卫板磨损严重, 更换频繁的问题。将纳米陶瓷硬质颗粒预先固溶到合金中可形成纳米变质合金, 将变质合金通过机械方法粉碎后可加入到金属中, 将进一步起到晶粒细化及弥散强化的作用。

本试验采用不同纳米陶瓷颗粒加入方法, 对铸渗层组织进行了研究。

1 铸渗层制备和试验

1.1 原材料选择

本课题选择改性纳米TiN为纳米陶瓷颗粒增强材料, 高碳铬铁粉(为了改善合

作者简介:

谢文芳(1986-), 女, 硕士, 中级经济师, 主要从事新型复合材料制备工艺和生产成本管控等方面的工作。
E-mail: wendyxiewenfang@126.com

中图分类号: TG174.445
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2020)02-0154-05

收稿日期:

2019-09-29 收到初稿,
2019-10-21 收到修订稿。

金层的抗氧化和耐高温性能,还加入了Ti、Ni、Si等元素)为待渗合金粉末材料,中碳ZG270-500为母材,在ZG270-500表层制备出纳米陶瓷颗粒增强高铬铸铁铸渗层。其中纳米陶瓷颗粒以纳米粉形式和纳米变质合金形式两种形式加入。试验用中碳ZG270-500的化学成分如表1所示。

1.2 试样制备方案

本文选择普通砂型铸渗工艺进行研究,铸渗成形的铸件主要由母材和表面合金两部分组成。母材选择中碳ZG270-500,合金层是母材渗透到铸渗剂中在表层形成的耐磨层。铸渗剂主要由待渗合金粉末、粘结剂、助熔剂等组分构成。待渗合金粉末选用高碳铬铁粉,选择水溶性酚醛树脂为粘结剂,硼砂为助溶剂。在试验过程中需要将纳米陶瓷颗粒或者中间合金粉末分散至铸渗剂中,分散方法为使用行星式搅拌机进行机械混合。其中中间合金粉末是指将纳米TiN粉末分散至Fe₂O₃粉末(根据需要,Fe₂O₃粉末中可能预加有Ni粉或稀土粉末)后的机械混合粉末,共制作三种粉末,就是将纳米TiN陶瓷颗粒分别加入到不添加Ni及稀土、添加Ni、添加稀土的变质合金中,分别制备出纳米变质合金粉末1-3号。

本试验共设计了4种纳米陶瓷颗粒增强表面高铬铸渗层。第1种是将纳米TiN陶瓷粉末直接加入到铸渗剂中,第2-4种是将纳米变质合金粉末分别加入到铸渗剂中,将以上4种处理过的铸渗剂通过铸渗工艺制备出对应的4种铸渗层。具体铸渗工艺为:将纳米陶瓷粉末或纳米变质合金粉末与铸渗剂充分混合,加入酒精后制备成糊状的涂层,涂敷于砂型内壁特定的位置,点燃烘干后将砂型和涂层预热到200℃左右。浇注熔炼好的ZG270-500金属液,凝固后在铸件表面得到纳米陶瓷增强高铬铸铁铸渗层。其中纳米TiN陶瓷颗粒在4种铸渗层中的质量分数均为1%。纳米TiN变质合金粉末和纳米TiN粉末的成分如表2所示。

1.3 检验检测方法

将冷却得到的铸件进行线切割加工成不同的试样用于性能检测与组织分析。用JSM-5610LV型扫描电镜(SEM)表征铸渗层内碳化物的组织形貌;用配有能谱仪(EDS)的JEM-2100高分辨透射电镜(TEM)表征铸渗层内纳米颗粒的分布;磨料磨损性能测试在ML-100型磨料磨损试验机上进行,分别加载荷0.20 MPa和0.35 MPa,计算磨损失重作为衡量铸渗层耐磨性的指标。

2 组织分析及耐磨性测试

通过样件制备和加工,在4种试样表面均形成了一

表1 中碳ZG270-500的化学成分

C	Si	Mn	S	P	Fe及少量残余元素
0.35	0.35	0.76	0.02	0.03	余量

表2 纳米变质合金的成分和配比

纳米陶瓷颗粒增强材料	强化元素			其他
	纳米TiN/%	Ni/%	稀土	Fe ₂ O ₃ /%
纳米TiN粉末	100			
TiN变质合金1号	15			85
TiN变质合金2号	15	2		83
TiN变质合金3号	15		微量	85

层明显区别于母材ZG270-500的铸渗层,对其进行组织分析、硬度检测和耐磨性测试。主要进行两方面的对比分析和研究,一是纳米陶瓷颗粒的两种添加形式对组织和性能的影响;二是在中间合金中进一步添加元素稀土或Ni对铸渗层组织和性能的影响。

2.1 铸渗层的微观组织

图1是纳米颗粒加入量为1%的4种纳米变质合金增强铸渗层SEM图片。将1%的纳米TiN颗粒以粉末形式直接加入,渗层中的碳化物分散较为均匀,但是仍保留有不明显的网状特征(图1a)。在加入变质合金1号和2号的渗层组织中,碳化物呈颗粒状、棒状或层片状独立分布。纳米变质合金3号(含有少量稀土)对渗层中碳化物形态的影响效果最为明显,碳化物呈细小的颗粒状,在基体中均匀弥散分布。这说明将纳米颗粒以变质合金的形态加入到表面渗层中,可以改变碳化物的形态和分布,碳化物在基体中的分布更趋向于弥散分布。其中在中间合金中加入Ni,碳化物分布虽然分散,但是碳化物尺寸变大,这两种改变对耐磨性能的影响起到优化和弱化两种相反的作用;在中间合金中加入少量的稀土元素,在碳化物均匀分布的基础上,碳化物又得到明显的细化,使高硬度高模量的颗粒状碳化物均匀地镶嵌于奥氏体基体中,对基体起到保护作用,必然会提高渗层的耐磨性。

为了讨论纳米变质合金对组织的优化,对纳米颗粒的分布进行研究。图2和图3分别是加入纳米TiN变质合金后,碳化物与基体的结合界面处和基体组织中的TEM图像和EDS分析。与基体区域相比,在结合界面处只有很少的Ti的分布,这说明分布于界面处的纳米颗粒比较少,TiN主要以纳米级的颗粒形态弥散分布于基体中。文献3和文献4研究发现,将纳米TiN粉末直接加入到渗层中,纳米颗粒有向结合界面处聚集的趋势,

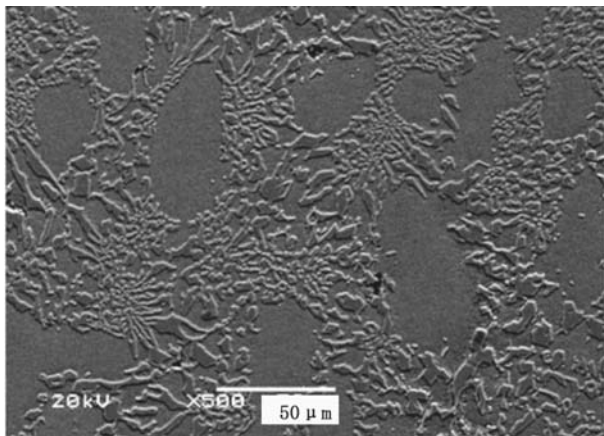
界面处的Ti含量是基体中Ti含量的两倍。可以推断以中间变质合金形式加入纳米TiN陶瓷颗粒,在铸渗过程中随着钢液向预制层的渗透和对合金液的稀释,纳米变质合金粉末首先进入了低碳低铬的钢液中,在最终凝固之后分散于奥氏体中,只有少部分伴随着各元素的扩散分散到界面处。

因此将纳米颗粒以变质合金形式加入可以防止纳米颗粒向结合界面处的聚集,使得更多的纳米颗粒固溶在基体中起到强化作用,因而纳米变质合金增强高铬铸铁渗层的效果更为显著。同时,变质剂内含有少量的稀土,可使碳化物细小弥散分布在奥氏体基体中,因此耐磨损性能将得到提高。

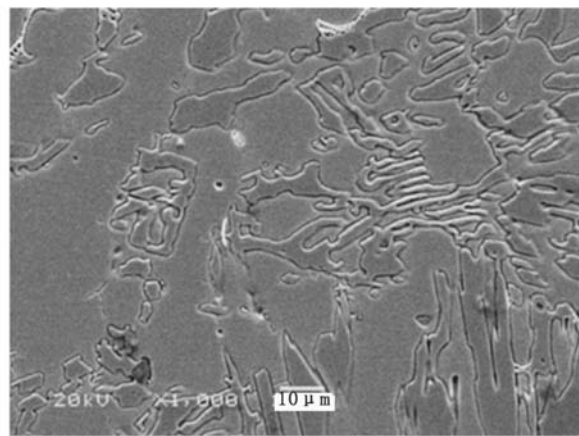
2.2 铸渗层性能测试

为了研究纳米变质合金对铸渗层强度和耐磨性的影响,对4种纳米TiN颗粒增强渗层进行了硬度测量和

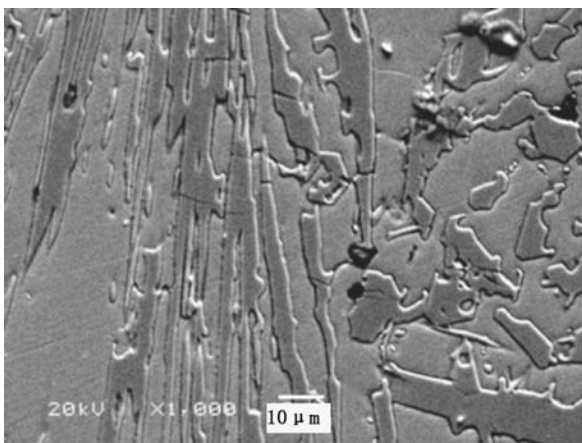
磨粒磨损性能测试,表3列出了铸渗层的洛氏硬度、维氏硬度和两种载荷条件下的磨损失重。与纳米陶瓷粉末形式加入相比,以纳米变质合金1和3号形式加入后铸渗层的硬度略有提高;0.20 MPa和0.35 MPa载荷下,以纳米变质合金1号形式加入后铸渗层的耐磨性分别提高8.57%和19.80%,效果显著。在铸渗层加入含有微量稀土的纳米TiN变质合金3号,铸渗层具有最好的耐磨性,在0.20 MPa和0.35 MPa载荷条件下,耐磨性分别提高20.14%和25.25%。在变质合金2号中,加Ni的纳米TiN变质合金对铸渗层的强化作用较差,与不加Ni的中间合金相比,铸渗层硬度和碳化物硬度反而降低。这是因为Ni能够无限固溶于奥氏体,粗化初生奥氏体,为碳化物结晶提供了空间,使其粗化,同时抑制了碳化物周围高硬度马氏体的形成,这与微观组织分析结果相符合。



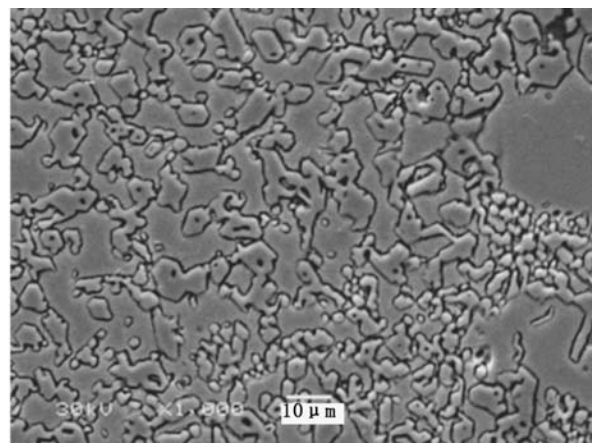
(a) 纳米TiN颗粒增强铸渗层



(b) 纳米TiN变质合金1号增强铸渗层



(c) 纳米TiN变质合金2号增强铸渗层



(d) 纳米TiN变质合金3号增强铸渗层

图1 纳米粉末和纳米变质合金增强铸渗层的SEM图片

Fig. 1 SEM images of nano powder and nano metamorphic alloy enhanced cast-infiltrated layers

纳米变质合金对铸渗层耐磨性能的影响主要通过提高基体硬度和对碳化物形态的进一步改善。从渗层的微观组织来看，纳米颗粒更多的分散于基体中，一方面提高了基体的强度，另一方面作为硬质形核点改变了结晶过程，使得碳化物均匀分布。这两点是铸渗层硬度和耐磨性提高的主要原因。将纳米陶瓷颗粒以粉末形式加入到铸渗剂中，更多的纳米颗粒会在结合界面处富集，不但减少了基体中纳米陶瓷颗粒

的数量，而且在结合界面处的分布降低了碳化物和基体之间的结合强度，容易造成碳化物从摩擦面上脱落下来，从而加重磨损。

通过能谱分析表明，以纳米硬质合金形式加入纳米颗粒后，结合界面处的纳米颗粒含量远远小于基体中的含量，有效避免了纳米颗粒的“浪费”和作为有害相降低铸渗层的耐磨性能。

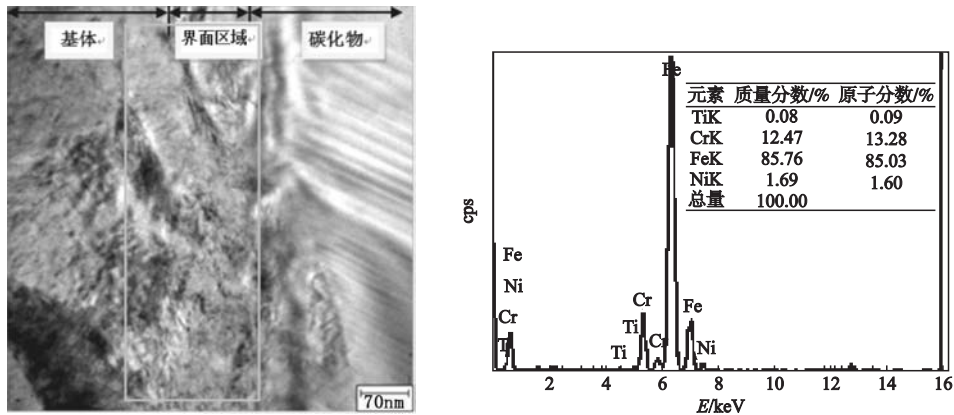


图2 碳化物与基体间界面的TEM图像和界面附近选区EDS分析
Fig. 2 TEM image and EDS analysis of interface between carbide and matrix

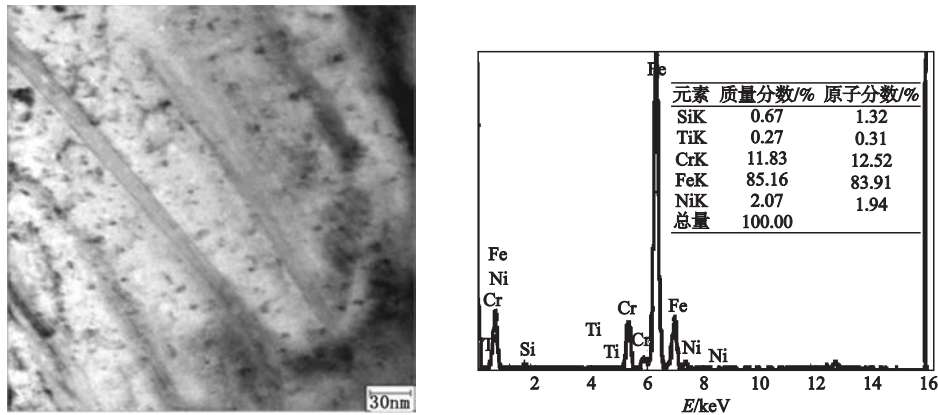


图3 基体的TEM图像和EDS分析
Fig. 3 TEM image and EDS analysis of matrix structure

表3 铸渗层的硬度和磨损性能测试
Table 3 Hardness and wear resistance of cast-infiltrated layer

铸渗层	硬度		磨损失重/g	
	洛氏硬度HRC	维氏硬度HV	0.20 MPa	0.35 MPa
纳米TiN粉末	49	949	0.096 8	0.150 5
TiN变质合金1	50	974	0.088 5	0.120 7
TiN变质合金2	48	849	0.092 4	0.139 2
TiN变质合金3	53	973	0.077 3	0.112 5

3 结论

(1) 与将纳米粉末直接加入相比,以纳米变质合金的形式加入铸渗层,碳化物更趋于均匀分布,而且,碳化物呈颗粒状、杆状或层片状均匀分布。

(2) 与将纳米粉末直接加入相比,将含有微量稀土的纳米颗粒以中间变质合金的形式加入,能有效抑制纳米颗粒在界面处的富集,更多的纳米颗粒在基体中弥散分布,起到异质形核作用。

(3) 与将纳米粉末直接加入相比,含有微量稀土的纳米TiN变质合金增强高铬铸铁铸渗层具有更高的硬度和耐磨性能,耐磨性提升效果最明显,在0.20 MPa和0.35 MPa载荷条件下耐磨性分别提高了20.14%和25.25%。

(4) 在中间合金中加入Ni,铸渗层的硬度略有降低。

参考文献:

- [1] 蒋业华,周荣.渣浆泵WC/铁基表面复合材料的研究[J].铸造,2002(3):45-49.
- [2] 赵玉谦,姜启川,赵宇光.我国颗粒增强钢基铸造复合材料研究的现状[J].铸造,2003(11):1041-1044.
- [3] 邵星海,谢敬佩,杨玉江,等.纳米TiN增强高铬铸铁铸渗层耐磨性的研究[J].铸造,2013(3):52-56.
- [4] 谢敬佩,郭正,邵星海,等.纳米TiN增强导卫板铸渗层的组织研究[J].河南科技大学学报,2012,33(5):1-3.
- [5] SHAO XINGHAI, XIE JINGPEI, WANG WENYAN, et al. Wear resistance of nano TiN strengthen high chromium cast iron [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 15: 310-313.
- [6] XIE JING PEI, SHAO XING HAI, LIU SHU, et al. Research on microstructure and wear resistance of cast-penetrated layer Strengthened by nano-sized TiN intermediate alloy [J]. Key Engineering Materials, 2015, 3928 (1291): 221-225.

Study on Cast-Infiltrated Layer of High Chromium Cast Iron Reinforced by Master Alloys with Nano-Ceramics

XIE Wen-fang¹, SHAO Xing-hai^{2,3}, MAO Zhi-ping^{4,5}

(1. Luoyang Institute of Electro-Optical Equipment, AVIC, Luoyang 471009, Henan, China; 2. Luoyang Advanced Manufacturing Industry R&D Base of Tianjin Advanced Equipment Research Institute of Tsinghua University, Luoyang 471004, Henan, China; 3. Qingyan special material technology (Luoyang) Co., Ltd., Luoyang 471004, Henan, China; 4. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471004, Henan, China; 5. Provincial and Ministerial Co-construction of Collaborative Innovation Center for Non-Ferrous Metal New Materials and Advanced Processing Technology, Luoyang 471004, Henan, China)

Abstract:

Both nano powder enhanced cast-infiltrated layer of high chromium cast iron and nano metamorphic alloy enhanced cast-infiltrated layer of high chromium cast iron were respectively prepared on the surface of ZG270-500 by the traditional sand mold casting infiltration process. Microstructure analysis, hardness and abrasive wear tests of cast-infiltrated layer were carried out by using SEM, TEM-EDS, hardness tester and ML-100 type wear testing machine. The experiment results show that carbide particles in the cast-infiltrated layer that was obtained by the nano TiN powder added directly into infiltration agent, are uniformly distributed but remain still some indistinct net features; however, carbide particles in the cast-infiltrated layers obtained by nano particles added in a modified alloy form, are uniformly distributed in the form of particles, rod-shaped or lamellae, in particular in the cast-infiltrated layer obtained by the nano TiN particles added in a master alloy containing small amounts of rare earth, carbides are dispersed in austenite matrix in the form of fine particles. Therefore, wear resistance of the cast-infiltrated layer had high hardness and the best wear resistance.

Key words:

nanometer ceramics; master alloy; cast-infiltrated layer; wear resistance