

CaCO₃ 对复合粉粒和实心焊丝明弧堆焊 高铬合金组织及耐磨性的影响

龚建勋, 刘超, 黄洪江, 艾孝文, 刘书同

(湘潭大学 机械工程和力学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: **目的** 将活性剂引入复合粉粒, 旨在改变电弧对其的作用属性, 以提高堆焊金属的合金化元素量, 从而改善其耐磨性。**方法** 以复合粉粒和实心焊丝作为填充材料, 采用自保护明弧焊法制备系列高铬合金。借助 X 射线衍射仪、扫描电镜及附属电子能谱仪等手段, 研究复合粉粒添加 CaCO₃ 含量对其堆焊高铬合金的组织及耐磨性的影响。**结果** 随着 CaCO₃ 添加量增大, 焊缝的碗形熔深随之消除, 堆焊合金的粉粒填充量由 43.7% 提高到 47.5%, 熔合比由 0.281 降低至 0.140。这使堆焊合金组织由亚共晶变为过共晶结构, 初生 M₇C₃ 相的体积分数随之明显增加, 堆焊合金硬度从 55.4HRC 提高至 62.3HRC, 磨损质量损失从 54.9 mg 降低至 16.7 mg, 耐磨性净增加 2.3 倍, 合金磨损方式包括微观切削和显微剥落。高速摄影仪所拍电弧影像和电流电压数据显示, 复合粉粒添加 CaCO₃ 粉, 使其堆焊电弧形态从圆锥形转变为扁平钟罩形, 电弧覆盖面积扩展约 2 倍。**结论** 复合粉粒引入 CaCO₃ 粉, 促使电弧扩展, 这不仅提高了复合粉粒的熔化量, 而且显著降低了母材的稀释作用, 以微小成本而显著改善了合金组织及耐磨性。

关键词: 复合粉粒; 明弧; 堆焊; 高铬合金; 活性剂; 碳酸钙; 耐磨性

中图分类号: TG422.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0215-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.019

Effects of CaCO₃ on the Microstructure and Abrasion Resistance of High Chromium Alloys Deposited by Open Arc Welding with Composite Powder Particles and Solid Wire

GONG Jian-xun, LIU Chao, HUANG Hong-jiang, AI Xiao-wen, LIU Shu-tong

(School of Mechanical Engineering and Mechanics, Xiangtan University, Hunan Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce activating flux into the composite powder particles (CPPs) to change the arc behavior on CPPs and increase the content of alloying elements in hardfacing metals, so as to improve their abrasion resistance. Five groups of high chromium alloys were deposited by self-shielded open arc welding with filler materials such as CPPs and H08A solid wire. Then, the effects of different CaCO₃ contents on the arc shape, arc stability,

收稿日期: 2022-01-13; 修订日期: 2022-04-07

Received: 2022-01-13; Revised: 2022-04-07

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2021JJ30669)

Fund: The Natural Science Foundation of Hunan Province, China (2021JJ30669)

作者简介: 龚建勋 (1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为电弧增材制造工艺及焊接材料。

Biography: GONG Jian-xun (1973-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: arc additive manufacturing process and welding materials.

引文格式: 龚建勋, 刘超, 黄洪江, 等. CaCO₃ 对复合粉粒和实心焊丝明弧堆焊高铬合金组织及耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 215-224.

GONG Jian-xun, LIU Chao, HUANG Hong-jiang, et al. Effects of CaCO₃ on the Microstructure and Abrasion Resistance of High Chromium Alloys Deposited by Open Arc Welding with Composite Powder Particles and Solid Wire[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 215-224.

microstructure, and abrasion resistance of high-chromium hardfacing alloys were investigated in detail.

Q235 mild steel plates with the dimension of 180 mm×52 mm×10 mm were selected as the base metals. The CPPs were evenly placed in the middle of the weld beads. H08A solid wire was used as the self-consuming electrode and self-shielded open-arc welding was performed with a ZD5-1000E DC welder set with reverse polarity. Hardfacing samples with two layers were deposited with the same process parameters. HR-150 Rockwell hardness tester was used to test the bulk hardness values of these hardfacing specimens, and the average value of 10 readings was used as the final data. A metallographic specimen with the dimension of 12 mm×10 mm×30 mm was prepared by wire electrical discharge machining (EDM). The un-etched metallographic specimens were firstly used to analyze the phase compositions via D/MAX2550VB X-ray diffractometer (XRD). Then, these specimens were etched with 4% nitric acid alcohol and observed with VHX-2000C three-dimensional super-field depth microscope. The carbide morphologies were observed by a JSM-6360LV scanning electron microscope (SEM) and the micro-area compositions were analyzed by an attached Oxford7854 energy dispersive spectrometer (EDS). HV-1000 micro-Vickers hardness tester was used to measure the micro-hardness values of the specific phases. MLS-225 wet sand rubber wheel type abrasion tester was used to test abrasion resistance. High-speed synchronous camera and AcuteEye V4.0 welding current and voltage sensors were used to capture the arc image and record current and voltage data during welding procedures.

With the increase of CaCO_3 content in CPPs, the bowl-shape penetration of weld beads was eliminated. The powder filling amount of the hardfacing alloys increased from 43.7% to 47.5% and the dilution ratio reduced from 0.281 to 0.14. The microstructure changed from hypoeutectic to hypereutectic. The volume fraction of the primary M_7C_3 phase increased accordingly. The bulk hardness increased from 55.4HRC to 62.3HRC and the wear mass loss decreased from 54.9 mg to 16.7 mg. The abrasion was advanced by 2.3 times. The wear mechanism of hardfacing alloys consisted of micro-cutting of abrasive particles and micro-spalling. The arc image shape and the current and voltage data showed that the addition of CaCO_3 powder into CPPs made the arc change from a cone shape to a flat bell jar, which expanded the covering area of the arc for nearly 2 times.

The conclusion is that CaCO_3 powder changes the arc behavior on CPPs and expanded arc not only advances the melting amount of CPPs, but also reduces the dilution rate of base metals significantly. The microstructure and abrasion resistance of hardfacing alloys are deliberately improved at a minute cost.

KEY WORDS: composite powder particles; open arc; hardfacing; high chromium alloy; activating flux; CaCO_3 ; abrasion resistance

作为一种经济的可靠工艺,堆焊已经广泛应用制备高铬、高硼等系列耐磨合金^[1-2],主要有药皮焊条电弧焊、药芯焊丝埋弧焊和自保护明弧焊等方法^[3-5]。国内外对药皮焊条、药芯焊丝的堆焊工艺及合金性能进行了大量的研究工作^[6-8]。然而,随着现代制造业的蓬勃发展,各种复变磨损工况不断呈现,合金种类迅速增多,个性化成分研发需求越加突出,单一品种需求量却不大。以药皮焊条和药芯焊丝为主要类型的堆焊材料逐渐暴露固有缺点:研发周期长,投入成本高,难以快速响应耐磨合金多样化的个性化成分和性能需求,这需要开发新类型堆焊材料以解决难题。鉴于此,文献[9]提出一种由粉末组分经称量干混、掺粘结剂湿混、旋转造粒、烧结和筛分等工序而制成的复合粉粒。复合粉粒焊接时,以H08A等实心焊丝作为电弧自耗电电极,以使粉粒熔体和实心焊丝熔滴共同融合为熔池,冷却凝固为耐磨合金,即“复合粉粒+实心焊丝”埋弧或自保护明弧堆焊法。从组分来源来看,该法制备耐磨合金的主耐磨相成分来源于复合粉粒,

基体来自实心焊丝,这与包括低碳钢芯与外涂药皮的焊条,以及由冷轧薄钢带外表与合金粉末药芯构成的药芯焊丝等堆焊合金的相组织成分来源相似。但是,焊条需要压涂机,药芯焊丝需钢带轧制成形和拉拔减径等成套设备制备。与之相比,复合粉粒的制备工艺简便,降低了堆焊材料研发的硬件门槛。

目前,国内外有人采用粉末和实心焊丝进行埋弧堆焊合金^[10-12],但仅限于相对密度偏大的粉末组合,可制备的合金种类极为有限,尤其石墨等轻质关键组分过渡到熔敷金属系数偏低,所含合金粉末比例偏小^[12],而碳含量显著影响合金的耐磨性。复合粉粒解决了若干粉末因相对密度小难以过渡的问题,可应用于明弧堆焊^[13]。试验结果显示,现有“复合粉粒+实心焊丝”堆焊合金所含粉粒填充量为0.3~0.45^[13],与药芯焊丝的粉末填充量0.4~0.5相比^[14-15],仍然偏低。粉粒熔化量不足,即粉粒填充量偏小,这固然可使复合粉粒堆焊合金层熔合良好,但成分范围和性能调控受限。从成分来源来看,如果“复合粉粒+实心焊丝”堆焊

合金的粉粒填充量与药芯焊丝的粉末填充量相当,理论上二者配方可互用。显然,前者的研制周期极短,成本低,灵活性好,这表明“复合粉粒+实心焊丝”堆焊方法适合为药芯焊丝配方研制提供大量的前期实例基础。这对于显著缩短药芯焊丝的研发周期,降低研发成本,无疑具有重要的实用价值和现实意义。因此,提高“复合粉粒+实心焊丝”堆焊合金的粉粒填充量非常迫切。

研究工作显示,焊接前将活性剂涂敷在待焊区,可大幅度增加焊缝熔深,这些活性剂主要有氧化物、氯化物和氟化物等^[16-18]。其中,稀土等氧化物可提升高铬合金 M₇C₃相的体积分数,从而提高其耐磨性^[19-20]。受上述研究启发,本文尝试在复合粉粒添加活性剂,改变复合粉粒的电弧作用属性,以提高堆焊金属的合金化元素量,改善其耐磨性。作为药皮焊条的一种主要组分,CaCO₃起到造气、造渣和稳弧的作用,可作为活性剂。基于此,本文在复合粉粒添加 CaCO₃,研究了其对复合粉粒和实心焊丝明弧堆焊高铬合金的组织及耐磨性的影响,以焊接电压电流同步高速摄像仪考查了复合粉粒的电弧作用属性。

1 试验

1.1 复合粉粒制备

复合粉粒包含高碳铬铁 (FeCr70C8.0)、银片石墨、钼铁 (FeMo50-A)、钛铁 (FeTi30A)、钒铁

(FeV50-A)、CaCO₃粉、还原铁粉等粉末组分。上述粉末经过筛称量、干混、添水玻璃湿混、湿粉体旋转粘合造粒、粉粒低温烧结、粉粒筛分等工序而制成粒度为 5~15 目的复合粉粒。在合金成分含量相同的情况下,仅改变复合粉粒中 CaCO₃粉的添加量,按每 100 g 复合粉粒添加 CaCO₃量分别为 0、2、4、6、8 g 的比例制备了 1#—5#复合粉粒。

1.2 堆焊高铬合金

在长度×宽度×厚度为 160 mm×52 mm×16 mm 的 Q235A 钢板和长度×宽度为 120 mm×20 mm 的焊道上,按比例递增复合粉粒预置量,以使其中除 CaCO₃粉以外的合金粉量均相同。接着,以 H08A 实心焊丝作为自耗电极,用 ZD5-1000E 直流焊机进行自保护明弧堆焊,极性为反接。然后,利用实心焊丝末端和复合粉粒之间产生的电弧加热熔化复合粉粒,使复合粉粒熔体和实心焊丝熔滴融合为一体堆焊熔池,空冷,形成高铬合金,按表 1 进行工艺参数设置,并保持不变。同上,堆焊第二层,利用上述 1#—5#复合粉粒分别制备了 1#—5#系列堆焊试样,堆焊试样的化学成分见表 2。

焊后,仔细清除明弧堆焊焊缝表面的残留熔渣,称量计算实心焊丝的消耗质量和堆焊试样质量净增加值,不考虑飞溅和烟尘等金属损耗,由公式:堆焊合金的粉粒填充量=(堆焊试样质量净增加值-实心焊丝的消耗质量)/堆焊试样质量净增加值,计算得到堆焊合金的粉粒填充量。

表 1 堆焊工艺设置参数
Tab.1 Setting parameters of hardfacing

Current I/A	Voltage U/V	Wire extension L/mm	Welding speed v/(m·h ⁻¹)	Interlayer Temperature t/°C	Cooling mode	Polarity
410	40	30	16	Below 100~150	Air cooling	Reverse polarity

表 2 堆焊试样的化学成分
Tab.2 Chemical composition of
hardfacing specimens

Sample	wt. %						
	C	Cr	Si	Mo	V	Ti	Fe
1#	3.2	14.3	1.09	0.40	0.32	0.26	Bal.
2#	3.28	15.4	0.93	0.42	0.35	0.31	Bal.
3#	3.42	16.6	0.78	0.44	0.42	0.37	Bal.
4#	3.51	17.9	0.83	0.46	0.43	0.41	Bal.
5#	3.63	19.2	0.93	0.47	0.47	0.47	Bal.

将堆焊试样横切割,磨平并抛光,用单反相机拍摄堆焊试样横截面的宏观形貌,使用图像软件测量图 1 所示横截面区域 A、B 的面积,由公式 $\theta=S_B/(S_A+S_B)$ 计算得到堆焊试样的熔合比 θ 。

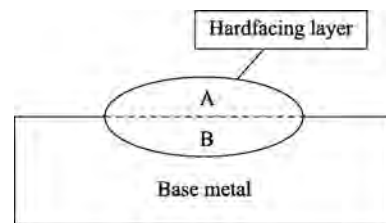


图 1 熔合比 θ 的测量原理
Fig.1 Measuring principle of dilution ratio θ

1.3 组织表征和性能测试

采用 HR-150 洛氏硬度计对堆焊试样进行宏观硬度测试,取 10 次的平均值。切取 12 mm×10 mm×30 mm 的金相试样,先用 D/MAX2550VB 型 X 射线衍射仪对未腐蚀处理的金相试样进行相组成分析,然后用 4% (体积分数) 硝酸酒精腐蚀。用 VHX-2000C

型超景深三维显微系统观察金相组织,用JSM-6360LV扫描电镜观察显微组织,用附属电子能谱仪Oxford7854探测微区成分,以HV-1000型显微维氏硬度计测量特定相的显微硬度。

电火花线切割制备尺寸57 mm×25.5 mm×6 mm的耐磨性试样,采用MLS-225型湿砂橡胶轮式磨损试验机进行耐磨性测试,用40~60目的石英砂,以磨浆比例为1.5 kg石英砂混合1 000 mL自来水,先预磨1 000转,然后正式磨损1 000转,以正式磨损时试样磨损质量损失Δ*M*评价高铬合金的耐磨性。试验结束后,试样表面用无水乙醇清洗,吹干,用VHX-2000C型超景深三维显微系统观察表面的磨损形貌。

1.4 电弧和电压信号采集

试验过程中采用AcutEye V4.0焊接电压电流同步高速摄像机采集电弧影像和电弧电流电压信息,试验系统如图2所示。从焊缝的侧面摄取电弧形态,采集速率为10 000帧/s,以研究复合粉粒的电弧作用属性。电流、电压的采集频率为50 kHz,选择采集样本中间部分2 s的电流电压数据作为研究对象,统计电弧电流电压的平均值,以表征电弧的稳定性。

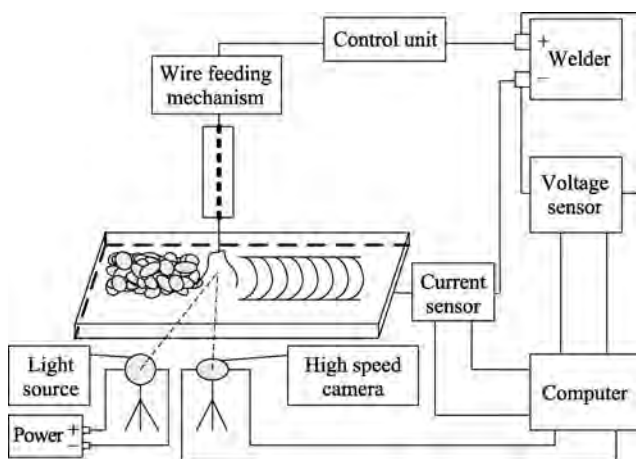


图2 电弧试验系统
Fig.2 Arc test system

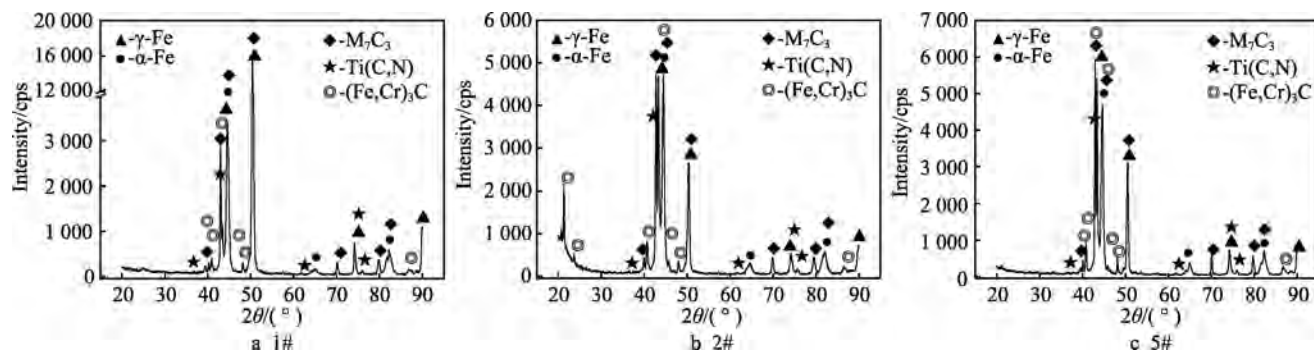


图3 不同CaCO₃添加量的高铬合金的XRD谱
Fig.3 XRD spectra of high chromium alloys with different contents of CaCO₃

2 结果与讨论

2.1 高铬合金相组成和组织形态

1#、2#、5#试样堆焊合金的XRD谱图见图3。由图3可知,1#试样基体包含γ-Fe(奥氏体)和少量α-Fe(铁素体),硬质相由M₇C₃、(Fe,Cr)₃C和Ti(C,N)组成,其中γ-Fe相的衍射峰强,M₇C₃相的特征峰较为明显,(Fe,Cr)₃C和Ti(C,N)相的衍射峰偏弱。当复合粉粒中添加少量的CaCO₃粉后,如图3b所示2#试样,γ-Fe的特征衍射峰有所减弱,硬质相M₇C₃的衍射峰明显增强,(Fe,Cr)₃C相的低角度衍射峰凸显,说明其中固溶的合金量变化大,从而致使晶格常数有所变化。α-Fe和Ti(C,N)相的衍射峰强度未见明显变化。由此可知,添加少量的CaCO₃粉后,熔池中合金元素含量有所提高,与表2结果一致。这使得M₇C₃型组织析出量增大,有利于提高合金的耐磨性。随着复合粉粒中CaCO₃粉添加量的提高,5#试样的M₇C₃相衍射峰增强(如图3c所示),说明其体积分数提高,(Fe,Cr)₃C相的衍射峰恢复原样,但γ-Fe和α-Fe的衍射峰强度未见明显改变。

该系列堆焊合金的金相组织如图4所示。结合图3所示XRD谱表征结果可知,图4a为典型的亚共晶组织,主要由初生胞状γ-Fe和其周围的共晶组成。图4b—e为典型的过共晶组织结构,主要由块状或板条状初生碳化物及其四周的γ-Fe和共晶碳化物组成。这说明添加CaCO₃后,堆焊熔池的合金组分量增多,使得合金组织由亚共晶向过共晶结构转变。对比图4b—e可以看出,随着CaCO₃添加量的增多,组织中的碳化物增多,尺度增大,形态由块状转变为板条状。说明初生碳化物生长形核所需的成分供给条件得到明显改善,而初生碳化物起到抗磨骨架的作用,有利于提高合金的耐磨性。

背散射条件下高铬合金的碳化物形貌如图5所示。结合图3的相组成表征结果和显微硬度测试结果可知,该高铬合金的主耐磨相为M₇C₃相,基体主要为γ-Fe。对比图5a、c—f可知,随着复合粉粒添加

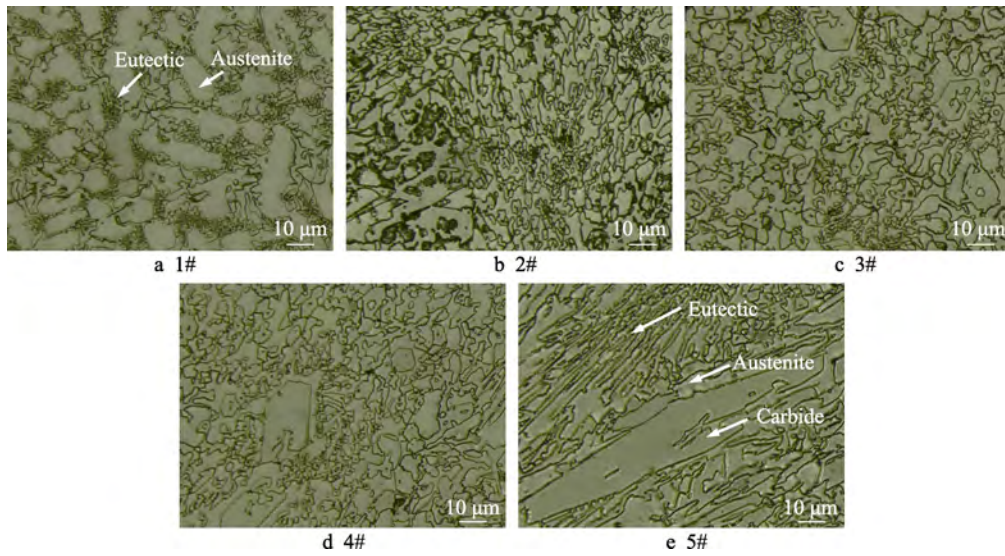


图 4 不同 CaCO₃ 添加量的高铬合金的金相组织
 Fig.4 Microstructure of high chromium alloys with different contents of CaCO₃

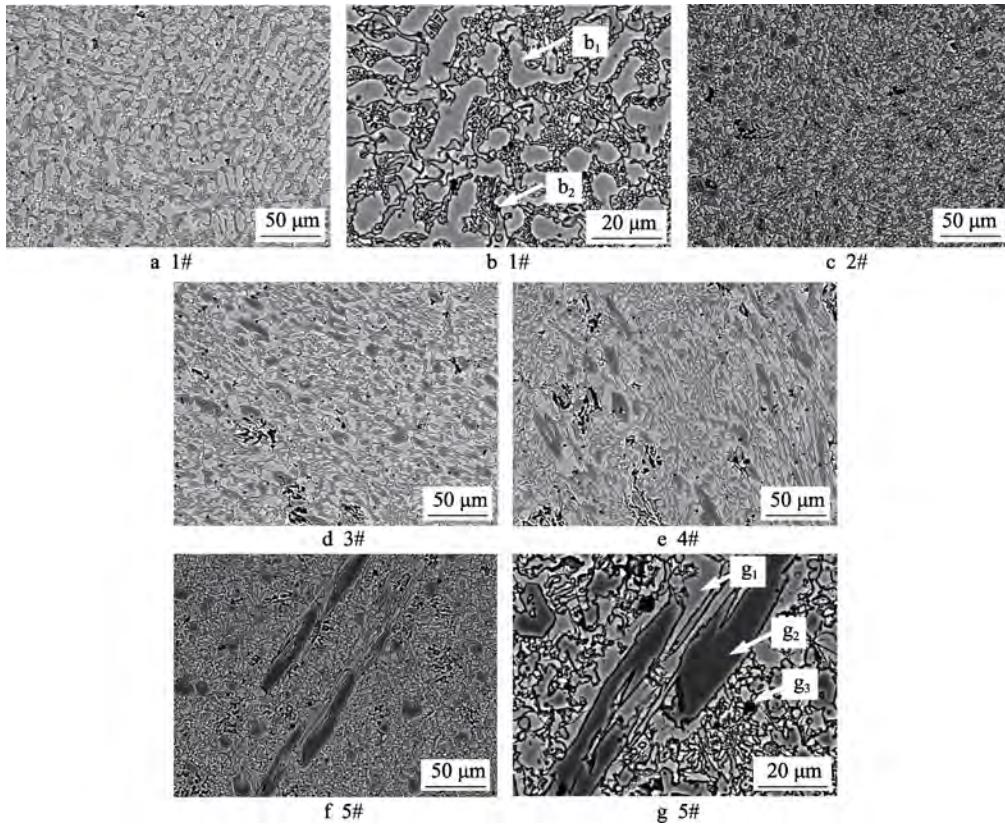


图 5 不同 CaCO₃ 添加量高铬合金的碳化物形貌
 Fig.5 Carbide morphology of high chromium alloys with different contents of CaCO₃

CaCO₃量的增多,高铬合金的碳化物形态从沿晶网状或树枝状向块状、板条状转变,数量增加,说明堆焊熔体所含合金组分增多。

对图 5b、g 所示 1#和 5#试样的微区组织进行 EDS 探测,结果见表 3。由表 3 可知,微区 b₁有较高含量的 C,但 Cr 含量较低,测试显示显微硬度为 556HV0.2,据此可知微区 b₁的相组织为 γ-Fe。微区 g₁的各元素含量、相形态与微区 b₁相近,所以微区 g₁也应为 γ-Fe。

与微区 g₁相比,微区 g₂有较高的铬含量和碳含量,测试显示显微硬度为 1 137HV0.2,可知微区 g₂的板条状相为 M₇C₃,即(Fe,Cr)₇C₃。由图 5g 可知,复合粉粒堆焊高铬合金的相组织与铸造合金基本相似,形成 γ-Fe 基体紧邻着碳化物生长的组织形态。γ-Fe 具有良好的塑韧性,可起到外部冲击载荷的缓冲作用。紧邻的初生碳化物充当抗磨骨架的作用,整体上构建了一个强韧性协调配合的相组织结构。

表3 高铬合金的微区化学成分
Tab.3 Micro-area chemical composition in high chromium alloys

Point	C	N	Ti	V	Cr	Mo	at. %
b ₁	23.67	3.56	0.04	0.12	7.97	0.03	
b ₂	18.66	32.68	20.69	1.07	10.15	0.12	
g ₁	25.59	1.91	0.03	0.10	7.42	0.11	
g ₂	40.15	0.00	0.11	0.85	30.11	0.11	
g ₃	20.47	35.16	28.08	1.24	5.81	0.13	

图5b、g所示的微区b₂、g₃有高含量的Ti、C和N，结合其形态和析出位置，可知该黑色点状相为Ti(C,N)相。自保护明弧焊条件下，堆焊熔体溶入一定数量的氮原子，优先与Ti原子结合为Ti(C,N)相析出，分布于初生M₇C₃相或γ-Fe相内，起到强化作用。该氮化物的析出情况与药芯焊丝自保护明弧堆焊合金的相似，但氮化物不是针状Fe₄N^[21]，而是点状Ti(C,N)。这是由于复合粉粒处于电弧下方，“被动”受到电弧的加热作用而熔化，因而该高铬合金的合金组分间冶金反应主要在熔池内完成，而非熔滴。因而，该合金相组织的形成过程与药芯焊丝的存在明显差异。

焊前预置于焊道上的复合粉粒并不是全部熔化而形成焊缝，总有少量颗粒位于电弧作用区域之外或偏移电弧作用区域，与氧化熔渣残留混合在一起，少部分则被氧化为烟尘去除。这表明粉粒填充量对其堆焊合金的性能有直接影响。

此外，熔合比 θ 反映了母材对焊缝成分的稀释程度，直接影响堆焊合金性能。堆焊合金的粉粒填充量以及焊缝熔合比的测量结果如图6所示。由图6可知，随着CaCO₃粉添加量的增加，堆焊合金的粉粒填充量从43.7%逐渐提高至47.5%，增加了3.8%，基本呈正比例提高，整体上升平稳。与文献[12]提到的粉末在焊缝中的占比15.7%相比，本文使用新型工艺所获得的耐磨合金，堆焊合金的粉粒所占比例有了显著提升。图6还显示，随着CaCO₃粉添加量的提高，焊缝的熔合比 θ 从1#试样的0.281下降至5#试样0.140， θ 降低了50.2%，这说明母材对堆焊合金层的成分稀释作用明显减小。以上结果表明，粉粒填充量增加和

熔合比显著降低，这2方面共同作用，使得堆焊合金组织明显改变。

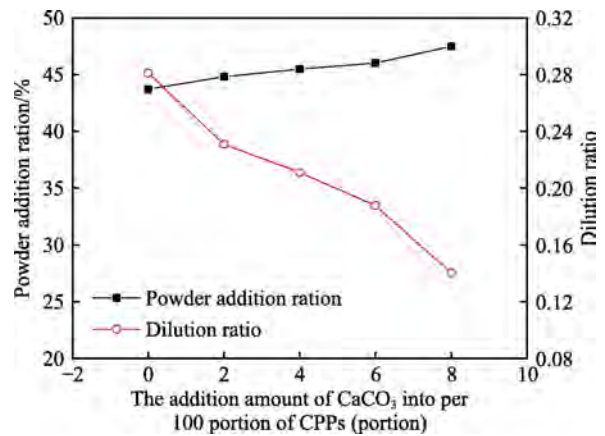


图6 不同CaCO₃添加量的高铬合金的粉粒填充量和熔合比

Fig.6 Powder addition ratio and dilution ratio of high chromium alloys with different contents of CaCO₃

同时，对焊缝横截面的熔深、熔宽进行测量，为避免多层重熔的不利影响，试验仅测量单道焊缝的熔深和熔宽，结果如图7所示。图7a为未添加CaCO₃时的焊缝宏观形貌，呈碗形熔深。添加CaCO₃粉后（如图7b、c所示），熔宽增大，熔深逐渐变浅，碗形熔深消除。显然，添加CaCO₃粉后，堆焊电弧实际覆盖的复合粉粒面积增大。由于堆焊电流基本不变，可知电弧热量大致相同，即有更多的热量用于熔化复合粉粒，降低母材的熔化量，因而熔深减小，这与文献[22]的结果一致。此外，熔深的变化还与电弧力有关，CaCO₃加入后，电弧扩展，电弧区单位面积上的电流密度减小，从而单位面积上的电弧力减小，减弱了电弧对母材的吹力作用，也使熔深减小。以上结果表明，复合粉粒添加CaCO₃粉，使其熔化属性明显改变。

上述系列高铬合金相组织的显微硬度见表4。由表4可知，随着CaCO₃的掺入，组织所含共晶体和板条状或者块状碳化物的显微硬度逐渐提高。这主要是因为，添加CaCO₃后，堆焊合金的粉粒填充量提高，熔合比显著降低，使溶入堆焊合金中的合金元素含量

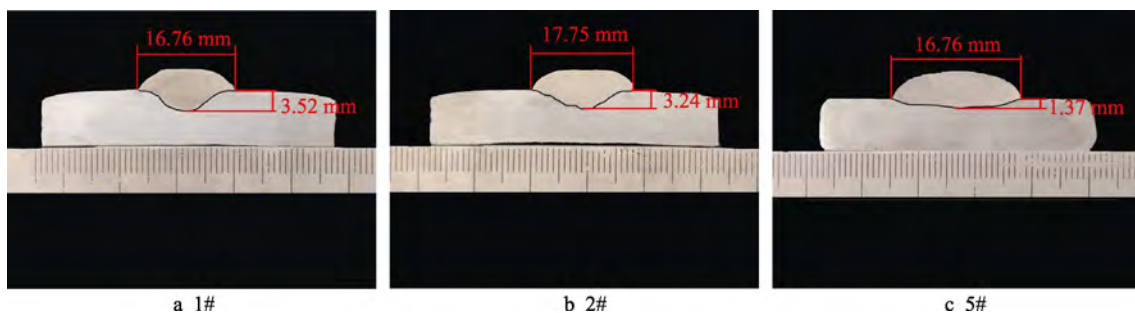


图7 不同CaCO₃添加量的高铬合金单层焊缝形貌

Fig.7 Morphology of weld beads of high chromium alloys with different contents of CaCO₃

表 4 不同 CaCO₃添加量的高铬合金的显微硬度(HV0.2)
Tab.4 Micro-hardness of high chromium alloys with different contents of CaCO₃ (HV0.2)

	1#	2#	3#	4#	5#
Austenite	556	—	—	—	—
Eutectic	734	757	772	792	817
Carbide	—	1 015	1 056	1 108	1 137

提高(见表 3)。Cr、Mo、V 等强碳化物形成元素和碳原子,均可固溶于 γ -Fe,不但起到固溶强化的效果,还降低 M_s ,提高了 γ -Fe 的稳定性,使之保留至室温。未添加 CaCO₃ 时,堆焊合金的共晶主要由胞状 γ -Fe 和沿晶碳化物组成,形态呈菊花状。其中,沿晶 M_7C_3 相尺度偏小,如图 4a 所示。添加 CaCO₃ 后,共晶形态逐渐变为层片状,其中二次 M_7C_3 相呈粒状或块状(如图 4c、e 所示),因而显微硬度提高。结合图 3—5 可以看出,共晶显微硬度的提高还与二次 M_7C_3 相的尺度及数量增加有关。

2.2 CaCO₃对高铬合金耐磨性的影响

复合粉粒的 CaCO₃ 含量对高铬合金宏观硬度及磨损质量损失的影响如图 8 所示。由此可知,随着 CaCO₃ 的添加,高铬合金的宏观硬度先从 55.4HRC 快速上升至 60.4HRC,然后增幅变缓,最高上升至 62.3HRC。高铬合金的宏观硬度先快速上升的原因在于,高铬合金由亚共晶转变为过共晶的组织结构。1# 试样属于典型的亚共晶结构组织,含有较多的胞状 γ -Fe。相较于初生碳化物,胞状 γ -Fe 抵抗外加载荷的侵入作用较弱,硬度偏低。添加 CaCO₃ 后,表 2 显示,合金元素含量提高,组织转变为过共晶,碳化物显著增多,硬度快速上升。随着 CaCO₃ 添加量的提高,碳化物的尺度增大,出现块状或板条状初生 M_7C_3 相,故硬度持续提高。

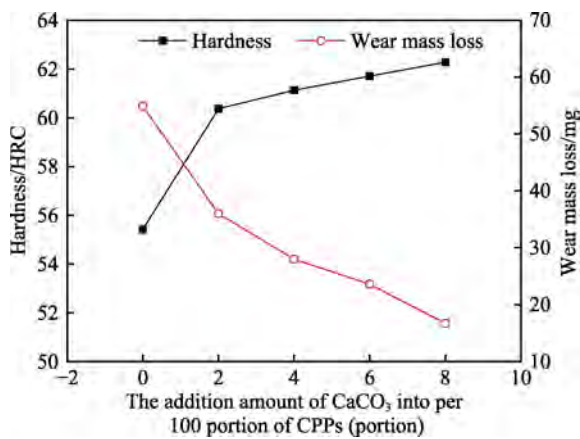


图 8 CaCO₃添加量对高铬合金硬度和磨损质量损失的影响

Fig.8 Effects of CaCO₃ content on the bulk hardness and wear mass loss of high chromium alloys

由图 8 所示堆焊合金的磨损质量损失曲线可知,随 CaCO₃ 添加量提高,高铬合金的磨损质量损失逐渐减小,从 1#试样的 54.9 mg 迅速下降至 2#试样的 36.0 mg,然后再减至 5#试样的 16.7 mg,仅为 1#试样的 1/3,即耐磨性净增加 2.3 倍。与高碳铬铁等合金粉末相比,CaCO₃ 粉的材料成本极低,基本可忽略不计,这表明,在几乎未增加材料成本的前提下,堆焊高铬合金的耐磨性获得了显著改善。

由图 9 所示高铬合金的磨损形貌可知,1#试样未添加 CaCO₃ 时,磨损方式以微观切削为主,划痕较多且比较连贯,如图 9a 所示。这是由于 1#试样属于亚共晶组织结构,以初生胞状 γ -Fe 为主,碳化物较少,对磨粒的切削运动阻力小, γ -Fe 基体又软,在外力作用下,磨粒楔入较深,所以形成了连贯且较深的犁沟,磨损质量损失偏大。从图 9b—d 可以看出,随着 CaCO₃ 的添加,划痕数量逐渐减少,犁沟变浅,不少划痕遇到块体相而终止,仅有少量剥落坑,磨损方式改变为微观切削和显微剥落 2 种机制。结合图 4 和图 5 所示微观组织即碳化物形态分析可知,由于 2#、3#、4#试样组织中出现了初生碳化物,数量不断增多,因而硬度升高,划痕减少。从图 9d 可以看出,磨损形貌中虽然仍有较深的划痕,但不少划痕出现中断,磨损质量损失降低。5#试样,碳化物较多,板条状碳化物能够起到抗磨骨架的作用,有效抵抗磨粒的楔入和阻碍其切削运动,由图 9e 可以看出,该试样的划痕数量明显变浅且不连贯,磨损质量损失相较于其他试样降低。虽然 5#试样含有较多的碳化物,但从磨损形貌上看,划痕较浅,剥落坑数量少,这是由于 5#试样基体仍以 γ -Fe 为主, γ -Fe 基体具有良好的塑韧性,能够与之相邻的初生碳化物形成一个强韧性协同配合的组织结构体,有效抵抗磨粒的磨削运动而提高合金耐磨性。

2.3 CaCO₃对复合粉粒的电弧作用属性影响

复合粉粒系列堆焊试样,主要区别是 CaCO₃ 添加量。CaCO₃ 属于无机化合物,自身不能增加堆焊金属量,主要影响电弧形态和作用方式,而改变焊道预置复合粉粒的熔化量以及焊缝熔合比。为了研究对电弧作用效果,采用高速摄影机对复合粉粒和实心焊丝明弧堆焊电弧形态进行观察,同步进行电压和电流信号采集,以研究复合粉粒的电弧作用属性,结果分别如图 10 和图 11 所示。

对比图 10a 所示未添加 CaCO₃ 的 1#试样和图 10b—e 添加 CaCO₃ 的 2#—5#试样的电弧形态可知,复合粉粒添加 CaCO₃ 后,堆焊电弧体积呈现不同程度的膨胀,形态从圆锥形逐渐改变为扁平钟罩形。电弧宽度从 11~13 mm 增加至 16~21 mm,宽度增加了近 1.5 倍,覆盖面积扩展了约 2 倍,几乎覆盖了焊道上的全部复合粉粒。从焊后焊缝上的残留物来看,未

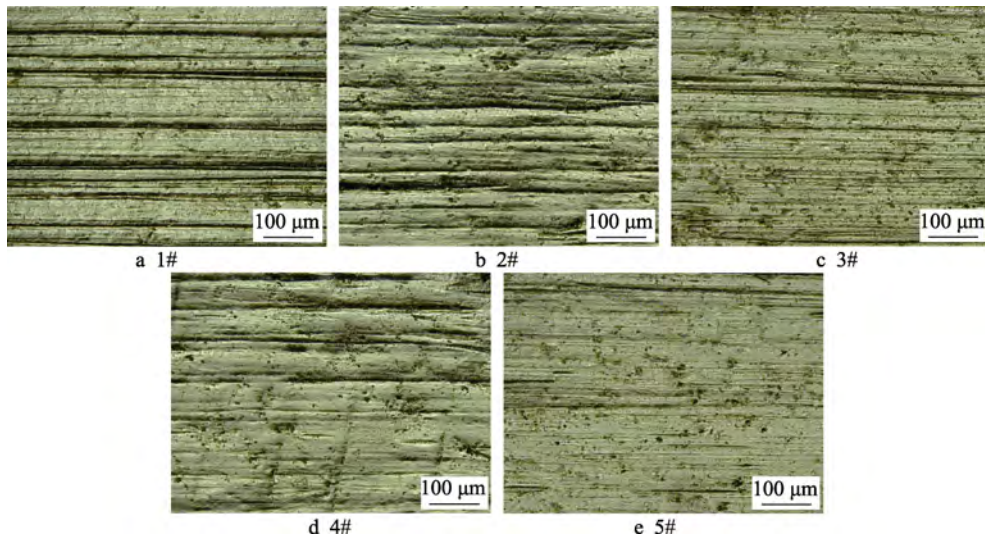


图9 不同 CaCO₃ 添加量的高铬合金的磨损形貌
Fig.9 Worn morphology of high chromium alloys with different contents of CaCO₃

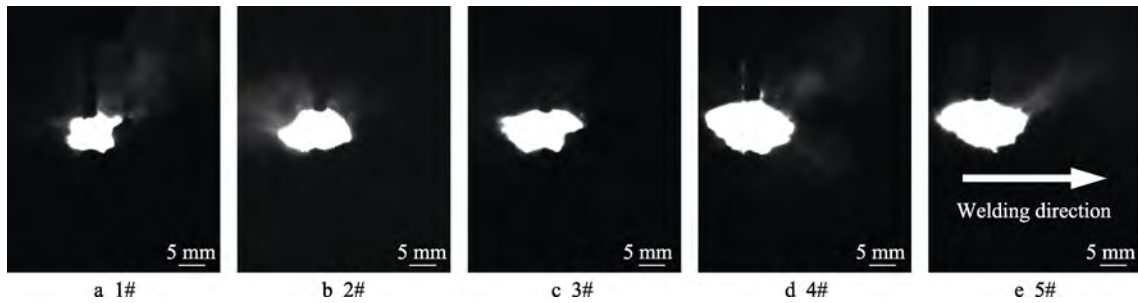


图10 CaCO₃ 对电弧形态的影响
Fig.10 Effects of CaCO₃ on shape of the arc

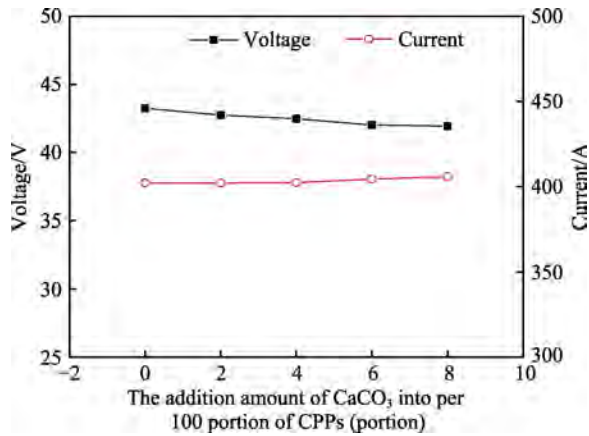


图11 CaCO₃ 对电弧稳定性的影响
Fig.11 Effects of CaCO₃ on arc stability

添加 CaCO₃ 时，焊道表面残留少量的复合粉粒，随着 CaCO₃ 添加量的增多，残留物逐渐减少至基本消失。CaCO₃ 属于离子化合物，在电弧高温作用下，迅速蒸发且分解，产物进入等离子体弧柱空间^[23-25]，由于 Ca 原子的电离电位较低，易优先电离出带电粒子，这使弧柱空间气氛的电离度迅速改善，因而电弧扩展。

电弧扩展的一个结果，即电弧可直接覆盖更大面积上的复合粉粒而使之熔化，这也减小了单位面积上的电弧吹力作用。因而，部分尺度偏小的复合粉粒被

吹离电弧作用区域之外的几率减小。此外，熔池内 CaCO₃ 分解所产生的 CO₂ 保护气体的热膨胀作用力使电弧作用力减小。由此可知，更多预置的复合粉粒将处于电弧热耦合作用范围之内，前面图 6 所示粉粒填充量上升和图 7 所示焊缝熔宽增大均证实这一点。因而，堆焊合金的铬、碳等主要合金组分明显量增加，这提高了复合粉粒的利用率。以上结果表明，复合粉粒添加 CaCO₃，这时电弧对其的作用属性明显改变，即电弧明显扩张，而电弧扩展不仅能提高复合粉粒的熔化量，而且大幅度减小了母材的成分稀释作用，以微小成本而显著改善了高铬合金的组织及耐磨性。

图 11 显示了 CaCO₃ 添加量对电流和电压平均值的影响。由此可以看出，焊机的设置参数与实际测量结果并不完全一致，这主要是焊机的自调节特性决定的。埋弧焊机通常采用垂直陡降外特性，当电弧电压波动时，电流随之改变，即电弧的自调节作用。从图 11 可以看出，添加 CaCO₃ 粉，对电弧电压平均值的影响不明显，波动幅度在 1 V 左右，总体偏小，且稍有下降趋势。结合黄勇等^[23]、高晓刚等^[25]的研究结果可知，添加 CaCO₃ 后，电弧扩张，导电通道变宽，电弧电压下降。从图 11 还可以看出，添加 CaCO₃ 粉时的焊接电流稍大于未添加时的焊接电流，在 401.9~405.8 A，幅度小，这说明电弧燃烧稳定。

3 结论

1) 随着 CaCO₃ 的添加, 其与 H08A 实心焊丝明弧堆焊高铬合金的粉粒填充量随之提高, 熔合比降低, 并消除了焊缝碗形熔深, 合金组织由亚共晶变为过共晶。随着复合粉粒中 CaCO₃ 添加量增加, 初生 M₇C₃ 相的体积分数增加, 尺度增大。

2) 随着 CaCO₃ 的添加, 高铬合金的宏观硬度先从 55.4HRC 快速上升至 60.4HRC, 然后增幅变缓。耐磨性逐渐提高, 净增加了 2.3 倍, 主要原因在于形成了由 γ -Fe 和紧邻的初生碳化物组成的一个强韧协调配合的相组织结构。合金的磨损方式包括微观切削和显微剥落。

3) 高速摄影仪所拍电弧影像和所测电流电压数据显示, CaCO₃ 粉显著改变了复合粉粒的电弧作用属性, 使得电弧形态从圆锥形改变为扁平钟罩形, 电弧覆盖面积扩展了约 2 倍, 电弧燃烧稳定。电弧扩展不仅显著增加堆焊合金的粉粒熔化量, 而且显著减小母材的稀释作用, 以微小成本而改善了堆焊高铬合金的耐磨性。

参考文献:

- [1] LIU Da-shuang, LIU Ren-pei, WEI Yan-hong, et al. Microstructure and Wear Properties of Fe-15Cr-2.5Ti-2C-xB WT.% Hardfacing Alloys[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 253-259.
- [2] ABED H, GHAINI F M, SHAHVERDI H R. Characterization of Fe₄₉Cr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb₆ High-Entropy Hardfacing Layers Produced by Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 352: 360-369.
- [3] MEHMET E. Boride Coatings on Steel Using Shielded Metal Arc Welding Electrode: Microstructure and Hardness[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(16): 2229-2235.
- [4] CZUPRYŃSKI A. Comparison of Properties of Hardfaced Layers Made by a Metal-Core-Covered Tubular Electrode with a Special Chemical Composition[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2020, 13(23): 5445.
- [5] CORREAA E O, ALCANTARA N G, VALERIANO L C, et al. The Effect of Microstructure on Abrasive Wear of a Fe-Cr-C-Nb Hardfacing Alloy Deposited by the Open Arc Welding Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 479-484.
- [6] SAHA A, MONDAL S C. Multi-Objective Optimization of Manual Metal Arc Welding Process Parameters for Nano-Structured Hardfacing Material Using Hybrid Approach[J]. Measurement, 2017, 102: 80-89.
- [7] JANKAUSKAS V, KATINAS E, LASKAUSKAS A, et al. Effect of Electrode Covering Composition on the Microstructure, Wear, and Economic Feasibility of Fe-C-Cr Manual Arc-Welded Hardfacings[J]. Coatings, 2020, 10(3): 294.
- [8] WANG Ji-bo, LIU Tian-tian, ZHOU Ye-fei, et al. Effect of Nitrogen Alloying on the Microstructure and Abrasive Impact Wear Resistance of Fe-Cr-C-Ti-Nb Hardfacing Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 1072-1080.
- [9] 龚建勋, 程诗尧, 姚惠文, 陈愚. 以复合粉粒和实心焊丝为堆焊材料制备高硼合金的方法: CN109290698A[P]. 2020-07-28.
- [10] GONG Jian-xun, CHENG Shi-yao, YAO Hui-wen, et al. Method for Preparing High-Boron Alloy with Composite Powder Particles and Solid Welding Wires as Surfacing Materials: CN109290698A[P]. 2020-07-28.
- [11] 蒋建敏, 翟东训, 贺定勇, 等. Na 变质剂对铁铬碳堆焊合金组织性能影响[J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 16-19.
- [12] JIANG Jian-min, ZHAI Dong-xun, HE Ding-yong, et al. The Influence of Na Modifier on the Structure and Performance of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(1): 16-19.
- [13] ZAHIRI R, SUNDARAMOORTHY R, LYSZ P, et al. Hardfacing Using Ferro-Alloy Powder Mixtures by Submerged Arc Welding[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 260: 220-229.
- [14] 刘均海, 黄继华, 刘均波, 等. 埋弧堆焊 TiC 颗粒增强复合涂层的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 663-668.
- [15] LIU Jun-hai, HUANG Ji-hua, LIU Jun-bo, et al. Microstructure and Performance of Submerged-Arc Weld Clad TiC Particle Reinforced Composite Coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 663-668.
- [16] 龚建勋, 姚惠文, 程诗尧, 等. 填粉率对复合粉粒和实心焊丝堆焊合金组织及耐磨性的影响[J]. 焊接学报, 2020, 41(7): 53-58.
- [17] GONG Jian-xun, YAO Hui-wen, CHENG Shi-yao, et al. Effect of Powder Addition Ratio on the Microstructure and Abrasive Wear Resistance of Hardfacing Alloys Deposited by Composite Powder Particles and Solid Wire[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(7): 53-58.
- [18] LIU Da-shuang, WANG Jia-you, ZHANG Yu, et al. Effect of Mo on Microstructure and Wear Resistance of Slag-Free Self-Shielded Metal-Cored Welding Overlay[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 270: 82-91.
- [19] 刘政军, 贾华, 勾健. Fe-Cr-C-B-N 系堆焊合金的显微组织及耐磨性[J]. 焊接学报, 2017, 38(6): 105-109.
- [20] LIU Zheng-jun, JIA Hua, GOU Jian. Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-C-B-N Hardfacing Alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(6): 105-109.
- [21] VIDYARTHY R S, DWIVEDI D K. Activating Flux Tungsten Inert Gas Welding for Enhanced Weld Penetra-

- tion[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2016, 22: 211-228.
- [17] TATHGIR S, BHATTACHARYA A. Activated-TIG Welding of Different Steels: Influence of Various Flux and Shielding Gas[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2016, 31(3): 335-342.
- [18] WU Bin, WANG Bin, ZHAO Xie-ting, et al. Effect of Active Fluxes on Thermophysical Properties of 309L Stainless-Steel Welds[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 255: 212-218.
- [19] GOU Jun-feng, WANG You, WANG Chao-hui, et al. Effect of Rare Earth Oxide Nano-Additives on Micro-Mechanical Properties and Erosion Behavior of Fe-Cr-C-B Hardfacing Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 800-810.
- [20] YUN Xiao, ZHOU Ye-fei, YANG Jian, et al. Refinement of Nano-Y₂O₃ on Microstructure of Hypereutectic Fe-Cr-C Hardfacing Coatings[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(6): 671-678.
- [21] 龚建勋, 丁芬, 唐天顺, 等. 硅对自保护明弧堆焊合金 Fe-Cr-C-B 显微组织及性能的影响[J]. *焊接学报*, 2013, 34(7): 17-20.
- GONG Jian-xun, DING Fen, TANG Tian-shun, et al. Effect of Si on Microstructure and Properties of Fe-Cr-C-B Self-Shielded Open Arc Hardfacing Alloys[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(7): 17-20.
- [22] SRIKARUN B, OO H Z, PETCHSANG S, et al. The Effects of Dilution and Choice of Added Powder on Hardfacing Deposited by Submerged Arc Welding[J]. *Wear*, 2019, 424-425: 246-254.
- [23] 黄勇, 樊丁, 张涵. 表面活性剂对钛合金 A-TIG 焊熔深的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(10): 1586-1588.
- HUANG Yong, FAN Ding, ZHANG Han. Effect of Surface Activating Flux on Weld Penetration of A-TIG Welding for Titanium Alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(10): 1586-1588.
- [24] 张兆栋, 凡福群. 金属氯化物 A-TIG 焊熔深作用机理[J]. *焊接学报*, 2013, 34(5): 29-32.
- ZHANG Zhao-dong, FAN Fu-qun. Study on Effect of Metal Chlorides on Penetration Depth in ATIG Welding[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(5): 29-32.
- [25] 高晓刚, 董俊慧, 韩旭, 等. 氟化物 A-TIG 焊接 Ti6Al4V 的电弧行为[J]. *焊接学报*, 2017, 38(10): 6-10.
- GAO Xiao-gang, DONG Jun-hui, HAN Xu, et al. Arc Behavior of Fluoride Effects in the A-TIG Welding of Ti6Al4V[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2017, 38(10): 6-10.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 182 页)

- [51] RIVERO G, MEUTER M, PEPE A, et al. Nanofibrous Membranes as Smart Wound Dressings that Release Antibiotics when an Injury is Infected[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 587: 124313.
- [52] LI Pei, XIE Gan-hua, KONG Xiang-yu, et al. Light-Controlled Ion Transport through Biomimetic DNA-Based Channels[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2016, 55(50): 15637-15641.
- [53] WIDAKDO J, CHIAO Y H, LAI Yu-lun, et al. Mechanism of a Self-Assembling Smart and Electrically Responsive PVDF-Graphene Membrane for Controlled Gas Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27): 30915-30924.
- [54] GUO Zan-ru, GU Hong-jian, CHEN Qiang, et al. Macroporous Monoliths with PH-Induced Switchable Wettability for Recyclable Oil Separation and Recovery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 534: 183-194.
- [55] CHEN Li, LIU Ming-jie, LIN Ling, et al. Thermal-Responsive Hydrogel Surface: Tunable Wettability and Adhesion to Oil at the Water/Solid Interface[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2708-2712.
- [56] CHE Hai-long, HUO Meng, PENG Liao, et al. CO₂-Responsive Nanofibrous Membranes with Switchable Oil/Water Wettability[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2015, 54(31): 8934-8938.
- [57] LI Jin-jin, ZHOU Yin-ning, LUO Zheng-hong. Smart Fiber Membrane for PH-Induced Oil/Water Separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(35): 19643-19650.
- [58] CAI Ya-hui, CHEN Dong-yun, LI Na-jun, et al. A Smart Membrane with Antifouling Capability and Switchable Oil Wettability for High-Efficiency Oil/Water Emulsions Separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 69-77.
- [59] LI Xiang-yu, ZHANG Qing-dong, ZHANG Wei-feng, et al. Smart Nylon Membranes with PH-Responsive Wettability: High-Efficiency Separation on Demand for Various Oil/Water Mixtures and Surfactant-Stabilized Emulsions[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(21): 1801179.
- [60] ZHANG Wei-feng, LIU Na, ZHANG Qing-dong, et al. Thermo-Driven Controllable Emulsion Separation by a Polymer-Decorated Membrane with Switchable Wettability[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2018, 57(20): 5740-5745.
- [61] WANG Duan-chao, YANG Xiao-gang, YU Hou-yong, et al. Smart Nonwoven Fabric with Reversibly Dual-Stimuli Responsive Wettability for Intelligent Oil-Water Separation and Pollutants Removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121123.

责任编辑: 彭颀