

DOI: 10.11973/jxgccl202109006

原位自生 TiC 对高铬铸铁堆焊金属组织与性能的影响

王 驰¹, 孙俊生¹, 徐 虎¹, 靳 军¹, 澹台凡亮², 田洪芳²

(1. 山东大学, 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061;

2. 山东能源重装集团大族再制造有限公司, 泰安 271000)

摘 要: 以自制的高铬铸铁药芯焊带为焊接材料, 采用非熔化极惰性气体保护电弧焊(TIG)在低碳钢板上进行单层单道堆焊试验, 通过在药芯焊带药粉中添加不同质量分数(0~5.2%)的钛铁粉, 研究了原位自生 TiC 对堆焊金属组织和性能的影响。结果表明: 药芯焊带药粉中加入钛铁粉后, 堆焊金属中除了含有 Cr_7C_3 硬质相外, 还原位析出 TiC 相, Cr_7C_3 尺寸减小, 分布更均匀, 数量明显增加; 当药粉中钛铁粉质量分数为 5.2% 时, 堆焊金属中 Cr_7C_3 细化最明显, 分布最均匀; 随着药芯焊带药粉中钛铁粉含量的增加, 堆焊金属的硬度和耐磨性提高。液态金属中原位合成的 TiC 可作为 Cr_7C_3 的异质形核核心, 减小了 Cr_7C_3 的形核阻力, 从而细化了 Cr_7C_3 。

关键词: 高铬铸铁; 堆焊; TiC; 硬质相; 硬度; 耐磨性能

中图分类号: TG422

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2021)09-0030-05

Effect of In-Situ Synthesis TiC on Microstructure and Properties of High Chromium Cast Iron Surfacing Metal

WANG Chi¹, SUN Junsheng¹, XU Hu¹, JIN Jun¹, TANTAI Fanliang², TIAN Hongfang²

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structure Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Shandong Energy Heavy Equipment Group Han's Remanufacturing Co., Ltd., Taian 271000, China)

Abstract: Using self-made high chromium cast iron flux-cored welding tape as welding material, single-layer single-pass surfacing tests were carried out by non-melting inert gas arc welding (TIG) on low carbon steel plate. The effect of in-situ synthesis TiC on the microstructure and properties of surfacing metal was studied by adding different mass fraction (0–5.2%) of ferro-titanium powder in the flux-cored welding tape powder. The results show that after adding ferro-titanium powder to the flux-cored welding tape powder, there was in-situ synthesis TiC phase in the surfacing metal except Cr_7C_3 hard phase; the size of Cr_7C_3 decreased, the distribution was relatively uniform, and the number increased significantly. When the mass fraction of ferro-titanium powder in the powder was 5.2%, the refinement of Cr_7C_3 in the surfacing metal was the most obvious, and the distribution was the most uniform. With increasing ferro-titanium powder content in the flux-cored welding tape powder, the hardness and wear resistance of the surfacing metal increased. The TiC synthesized in situ in the liquid metal could be used as the heterogeneous nucleation core of Cr_7C_3 , which reduced the nucleation resistance of Cr_7C_3 and thus refined Cr_7C_3 .

Key words: high chromium cast iron; surfacing; TiC; hard phase; hardness; wear resistance

0 引 言

过共晶高铬铸铁堆焊金属具有优异的耐磨性

能^[1], 其优异的耐磨性能主要与液相凝固过程中析出的初生碳化物 Cr_7C_3 有关。 Cr_7C_3 的尺寸、形状、体积分数和分布对过共晶高铬铸铁堆焊金属的性能有很大影响, 同时初生 Cr_7C_3 周围起支撑作用的奥氏体和铁素体也会影响其性能^[2-3]。但是, 粗大柱状 Cr_7C_3 碳化物在冲击载荷作用下容易脱落, 导致高铬铸铁堆焊金属的耐磨性能较差, 不适合应用于冲

收稿日期: 2020-09-15; 修订日期: 2021-08-18

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY020208)

作者简介: 王驰(1993-), 男, 山东枣庄人, 硕士研究生

通信作者(导师): 孙俊生教授

击磨损工况^[4]。因此,如何提高过共晶高铬铸铁堆焊金属的韧性,改善其抗冲击性能,受到业界的普遍关注。

药芯焊带具有熔敷速率高、焊缝宽、稀释率低、易实现自动堆焊等特点^[5],广泛用于磨辊^[6]、锤头锤柄^[7]等耐磨件的表面堆焊强化。智小慧等^[8-10]研究发现,TiC对采用铸造工艺制备的过共晶高铬铸铁中碳化物具有细化作用。但是铸造条件下获得的结论是否适于熔池高温停留时间短、冷却速率快的堆焊工艺有待研究。基于此,作者设计了一种高铬铸铁药芯焊带,通过改变药粉中钛铁粉的含量,研究了原位自生 TiC 对堆焊金属组织和性能的影响规律,分析了 TiC 的作用机理,为调控高铬铸铁组织以及提高堆焊金属的抗裂性、抗冲击性能提供试验数据。

1 试样制备与试验方法

在内径 6 mm、壁厚 0.2 mm 的 304 不锈钢管中填充药粉,压制成型制得高铬铸铁堆焊药芯焊带。药粉原料为碳化铬粉(Cr_2C_3 质量分数 99.2%)、高碳铬铁粉(其中铬质量分数 69.8%,碳质量分数 8.4%)、铁粉、钛铁粉(其中钛质量分数 41%)。控制药粉中铬、碳等元素含量使堆焊金属达到过共晶成分要求,并保证堆焊金属中形成 Cr_7C_3 初生碳化物,设计的配方如表 1 所示。药芯焊带的药粉填充率,即药粉质量与药芯焊带质量之比为 0.7,焊带长度为 40 cm,宽度为 8 mm,厚度为 2 mm。

表 1 制备药芯焊带所用药粉的配方(质量分数)

Table 1 Formula of powder for flux-cored welding tape (mass fraction) %

编号	钛铁粉	碳化铬粉	高碳铬铁粉	铁粉
1	0	50	10	40.0
2	1.7	50	10	38.3
3	3.5	50	10	36.5
4	5.2	50	10	34.8

以药芯焊带为焊接材料,在尺寸为 200 mm×50 mm×10 mm 的 Q235 低碳钢基板中心沿长度方向,采用非熔化极惰性气体保护焊(TIG)进行单层单道堆焊试验,焊接工艺参数为钨极直径 3 mm、焊接电流 140~150 A、电弧电压 20 V、熔覆速度 2 mm·s⁻¹、氩气流量 16 L·min⁻¹。在单层堆焊金属上沿垂直于焊接方向截取金相试样,经打磨、抛光,用体积比为 2:3:5 的硝酸、盐酸、氢氟酸混合溶液腐蚀后,采用 XJP-6A 型光学显微镜观察堆焊金

属横截面不同位置的显微组织。采用 JSM-6600V 型扫描电镜(SEM)观察微观形貌,并用自带的能谱仪(EDS)进行微区成分分析。采用 Imagepro Plus 软件对堆焊金属背散射电子图像进行处理,统计出硬质相的尺寸和体积分数。采用 DHV-1000 型显微硬度计测堆焊金属的截面显微硬度,载荷为 4.9 N,保载时间为 15 s,测试间隔为 1 mm,相同测试深度测 3 次取平均值。在基板和堆焊金属上截取尺寸为 10 mm×10 mm×30 mm 的试样,采用 M-2000 型磨损试验机进行磨损试验,对磨球为经渗碳处理的表面硬度为 59.2~60.2 HRC、直径为 40 mm 的 20CrMnTi 钢球,磨损转速为 400 r·min⁻¹,载荷为 150 N,磨损时间为 60 min。经乙醇浸泡、超声波清洗、吹风机吹干处理后,采用精度为 0.1 mg 的电子天平称取磨损前后试样的质量,计算磨损质量损失。

2 试验结果与讨论

2.1 对显微组织的影响

由图 1 可知,不同钛铁含量药粉的药芯焊带堆焊金属组织主要由长条状和块状硬质相以及共晶组织组成。不含钛铁(钛铁粉质量分数为 0)时,堆焊金属中的硬质相粗大,分布不均匀且数量偏少;堆焊金属上部的硬质相比中部和下部的粗大,这是因为熔池上部冷却慢,液态存在时间长,硬质相容易长大;堆焊金属下部硬质相数量较少,这是由于在 Q235 钢基板的稀释作用下,熔合线附近铬、碳含量少所致。当加入钛铁粉后,堆焊金属的硬质相得到细化,分布较均匀,数量明显增多,且堆焊金属中部的硬质相尺寸最小。在试验条件下,含质量分数 5.2% 钛铁粉的药芯焊带堆焊金属的硬质相细化最明显,分布最均匀。紧密细小的共晶组织填充在硬质相中间,提高了硬质相与基体组织的结合强度。

由图 2 和表 2 可以看出:含质量分数 5.2% 钛铁粉的药芯焊带堆焊金属中部位置 1 的铬含量很高,堆焊金属以过共晶方式结晶,因此位置 1 的物相为 Cr_7C_3 初生碳化物,呈典型的块状和条状;位置 2 的钛质量分数高达 87.15%,碳质量分数为 0.4%,钛是强碳化物形成元素,因此该相为 TiC; TiC 被 Cr_7C_3 包围,说明 TiC 与 Cr_7C_3 结合良好。TiC 和 Cr_7C_3 的错配度为 9.3%,二者具有很好的晶格匹配关系^[8],TiC 可作为 Cr_7C_3 异质形核的核心而促进形核。位置 3 含有大量的铁元素以及少量的铬、镍元素,应是固溶了铬、镍的铁基固溶体。

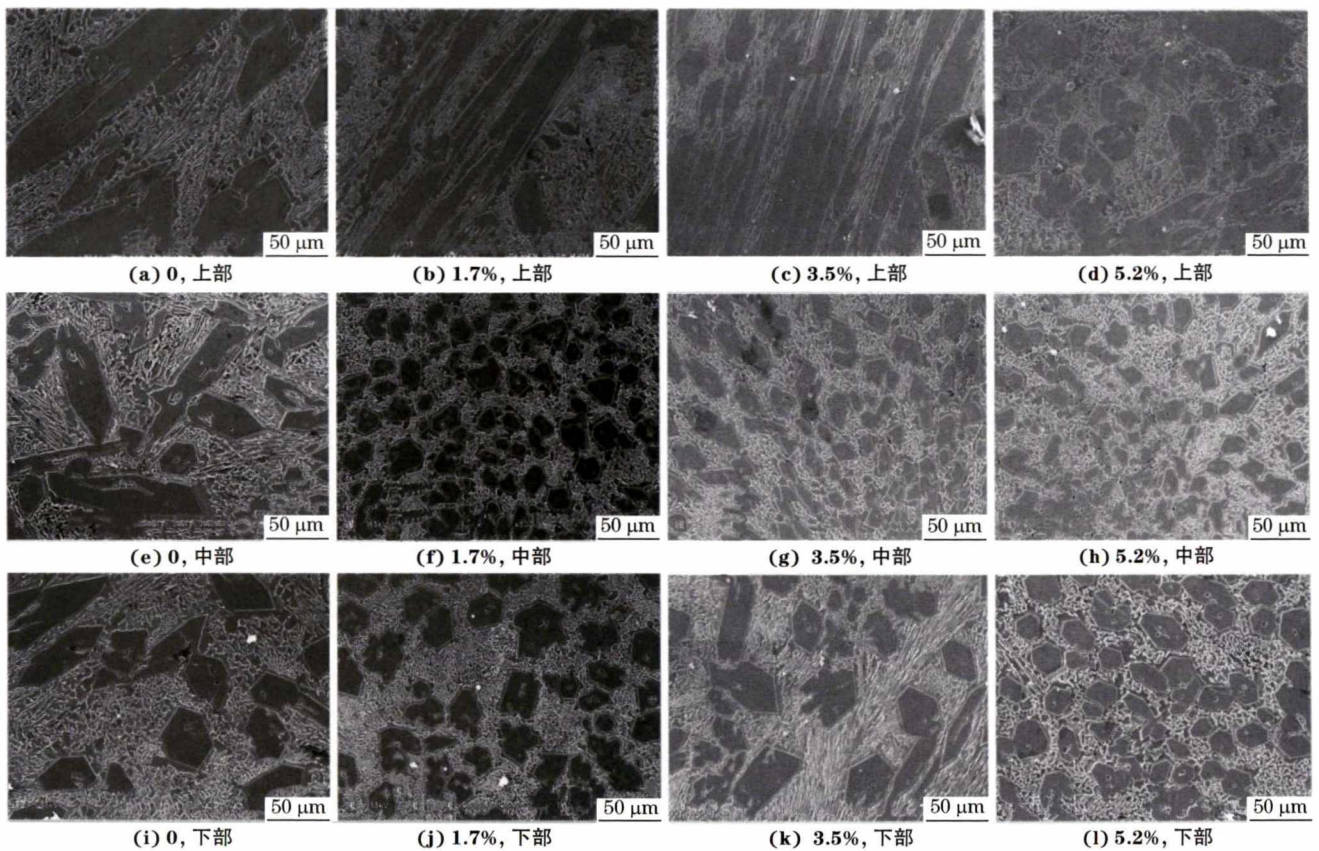


图 1 含不同质量分数钛铁粉药芯焊带堆焊金属不同位置的显微组织

Fig. 1 Microstructures of different positions of flux-cored welding tape surfacing metal with different mass fractions of ferro-titanium powder: (a-d) upper part; (e-h) middle part and (i-l) lower part

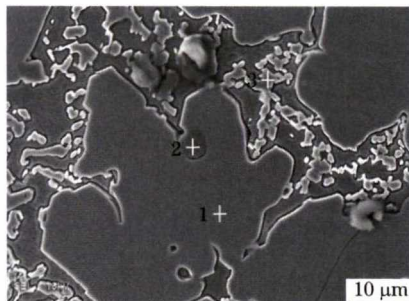


图 2 含质量分数 5.2% 钛铁粉药芯焊带堆焊金属中部的 SEM 形貌和 EDS 分析位置

Fig. 2 SEM morphology and EDS analysis position of middle part of flux-cored welding tape surfacing metal with 5.2wt% ferro-titanium powder

表 2 图 2 中不同位置的 EDS 分析结果(质量分数)
Table 2 EDS analysis results at different positions shown in Fig. 2 (mass fraction) %

位置	C	Cr	Fe	Ti	Ni	B
1	1.21	67.99	28.36	0	0	2.44
2	0.40	11.48	0	87.15	0	0.97
3	1.65	2.06	83.34	1.29	6.12	5.54

2.2 硬质相细化与 TiC 的细化机理

由表 3 可以看出:药芯焊带药粉中添加钛铁粉

后,堆焊金属中硬质相 Cr_7C_3 的体积分数增大,尺寸减小;当钛铁粉质量分数为 3.5% 时, Cr_7C_3 的体积分数最大,比药粉中不含钛铁粉的提高了 13.26%;当钛铁粉质量分数为 5.2% 时, Cr_7C_3 的细化最明显,其平均尺寸为药粉中不含钛铁粉的 56%。

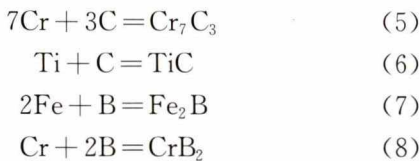
表 3 含不同质量分数钛铁粉药芯焊带堆焊金属中硬质相的长度和体积分数

Table 3 Length and volume fraction of hard phase in flux-cored welding tape surfacing metal with different mass fractions of ferro-titanium powder

钛铁粉质量分数/%	硬质相长度/ μm	硬质相体积分数/%
0	25.03	53.84
1.7	15.80	59.80
3.5	17.20	67.10
5.2	14.02	65.97

Fe-Cr-Ti-C 系合金熔池内涉及的冶金反应如下:





借助 HSC Chemistry 软件,计算冶金反应吉布斯自由能 ΔG , 设定温度范围为 200~3 000 °C, 结果如图 3 所示。如果 ΔG 为负值, 则说明反应可自发进行, 反之则不能自发进行。由图 3 可知: 在 2 000 °C 下钛和铁可自发反应生成 FeTi 和 Fe₂Ti, 而铁与碳生成 Fe₃C 的反应基本不能自发进行, 其余的各反应均可自发进行; 在 200~3 000 °C 范围, 钛与碳反应生成 TiC 的 ΔG 绝对值高于铬与碳反应生成 Cr₇C₃ 的, ΔG 绝对值越小, 反应越容易进行, 所以 TiC 先于 Cr₇C₃ 生成。由此可知, TiC 可以作为 Cr₇C₃ 的异质形核核心而细化 Cr₇C₃。

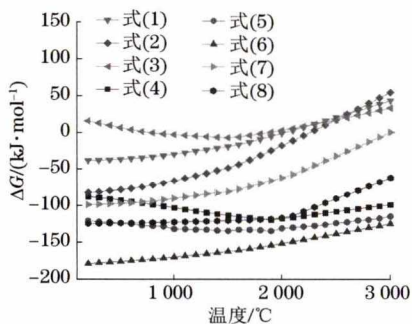


图 3 Fe-Cr-Ti-C 系合金反应的吉布斯自由能随温度的变化曲线
Fig. 3 Curves of Gibbs free energy vs temperature of Fe-Cr-Ti-C alloy reaction

分析可知 TiC 的作用机理: 在 TIG 电弧的持续作用下, 药芯焊带中含有铬、碳、硼、钛等的粉末全部熔化形成熔池; 根据 Fe-Cr-Ti-C 系合金相图^[11], 当熔池温度降到 TiC 的析出温度 1 650 K 时, TiC 开始从液相中析出, 当温度降低到 Cr₇C₃ 的析出温度 1 520 K 时, Cr₇C₃ 以 TiC 为核心析出并长大, 形成块状和长条状 Cr₇C₃ 硬质相; 钛元素会在 Cr₇C₃ 表面富集, 阻碍铁、碳、铬等原子向 Cr₇C₃ 扩散, 减缓 Cr₇C₃ 碳化物的生长, 从而起到细化 Cr₇C₃ 的作用; 随着温度的继续降低, 剩余液相发生共晶反应生成碳化物和 Fe-Cr-Ni 固溶体。

2.3 对硬度与耐磨性能的影响

由图 4 计算得到, 当药粉中钛铁粉质量分数分别为 0, 1.7%, 3.5%, 5.2% 时, 药芯焊带堆焊金属的平均显微硬度分别为 740.6, 821.0, 974.7, 1 078.7 HV, 硬度逐渐增大。药粉中添加钛后, 在焊接过程中原位反应生成的 TiC 可作为初生 Cr₇C₃ 的异质形核中

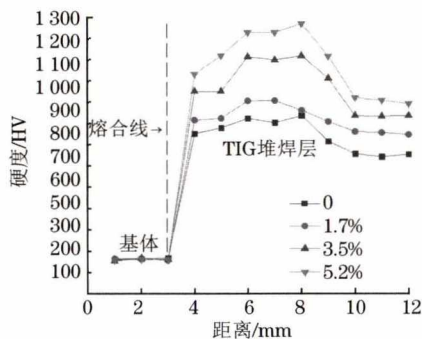


图 4 含不同质量分数钛铁粉药芯焊带堆焊金属的显微硬度分布曲线

Fig. 4 Microhardness distribution curves of flux-cored welding tape surfacing metal with different mass fractions of ferro-titanium powder

心, 降低初生 Cr₇C₃ 的形核阻力, 细化初生碳化物; 随着药粉中钛含量的增加, 堆焊金属中尺寸细小且分布均匀的硬质相增多, 因此显微硬度提高。部分钛也可通过固溶强化与细晶强化的方式提高堆焊金属的硬度。药粉中加入钛铁粉后堆焊金属的硬度波动较大, 且堆焊金属中部的硬度明显高于下部和上部的, 这可能是由于 TiC 的密度 (4.93 g·cm⁻³)^[12] 低于 Cr₇C₃ 的 (6.92 g·cm⁻³)^[13], 在熔池凝固过程中易在中部形成导致的, 这与图 1 观察到的堆焊层中部 Cr₇C₃ 硬质相的数量较下部明显增加、尺寸较小的现象相符合。

含质量分数 0, 1.7%, 3.5%, 5.2% 钛铁粉的药芯焊带堆焊金属的磨损质量损失分别为 8.2, 5.4, 3.6, 2.5 mg。可知药粉中添加钛可以显著提高堆焊金属的耐磨性能, 且耐磨性能随着药粉中钛含量的增加而提高。含质量分数 5.2% 钛铁粉的药芯焊带堆焊金属的磨损质量损失仅为不加入钛铁粉的 30.5%, 这与 TiC 使硬质相 Cr₇C₃ 细化、分布更均匀、数量增加以及与 TiC 的复合强化有关。

3 结 论

(1) 高铬铸铁堆焊金属组织主要由长条状和块状 Cr₇C₃、共晶组织组成。药芯焊带药粉中不含钛铁时, 堆焊金属中 Cr₇C₃ 粗大, 分布不均匀且数量少, 加入钛铁粉后, 组织中原位析出 TiC 相, Cr₇C₃ 尺寸减小, 分布较均匀, 数量明显增加。当钛铁粉质量分数为 5.2% 时, Cr₇C₃ 细化最明显, 分布最均匀, 其平均尺寸为药粉中不含钛铁的 56%。

(2) 药芯焊带药粉中加入钛铁可提高堆焊金属的硬度和耐磨性能, 添加质量分数 5.2% 钛铁粉药

芯焊带堆焊金属的平均硬度比不加入钛铁粉的提高了 338.1 HV, 磨损质量损失仅为不加入钛铁粉的 30.5%。

(3) TiC 作为 Cr_7C_3 的异质形核核心, 降低了 Cr_7C_3 的形核阻力, 细化了 Cr_7C_3 ; 钛元素会在 Cr_7C_3 表面富集, 阻碍铁、碳、铬等原子向 Cr_7C_3 扩散, 减缓 Cr_7C_3 碳化物的生长速率, 从而起到细化 Cr_7C_3 的作用。

参考文献:

- [1] 姜吉鹏, 李世波, 胡树郡, 等. 添加 TiC 对高铬铸铁性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 701-705.
JIANG J P, LI S B, HU S J, et al. Effects of added TiC on properties of high chromium white iron [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(2): 701-705.
- [2] LIU S, ZHANG J, WANG Z J, et al. Refinement and homogenization of M_7C_3 carbide in hypereutectic Fe-Cr-C coating by Y_2O_3 and TiC[J]. Materials Characterization, 2017, 132: 41-45.
- [3] WU X J, XING J D, FU H G, et al. Effect of titanium on the morphology of primary M_7C_3 carbides in hypereutectic high chromium white iron[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 457(1/2): 180-185.
- [4] 寇小平. 变质处理对金属型铸造高铬铸铁组织与性能的影响[D]. 汉中: 陕西理工学院, 2015.
KOU X P. Effect of modification on microstructure and properties of permanent-mould high chromium cast iron[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2015.
- [5] 吴平. 高铬铸铁药芯焊带堆焊金属的组织 and 性能研究[J]. 科技信息, 2012(2): 344-344.
WU P. Research on microstructure and properties of surfacing metal of high chromium cast iron flux-cored welding tape[J]. Science & Technology Information, 2012(2): 344-344.
- [6] 牛翰卿, 王晓莉, 李正东, 等. 中速磨煤机磨辊材料及表面强化技术研究进展[J]. 铸造技术, 2020, 41(6): 576-578.
NIU H Q, WANG X L, LI Z D, et al. Research progress of roller materials and surface strengthening technology for medium speed coal mill[J]. Foundry Technology, 2020, 41(6): 576-578.
- [7] 吴振卿, 宫红亮, 高华, 等. 高铬铸铁堆焊锤柄双金属复合锤头的开发研究[J]. 铸造设备与工艺, 2013(2): 9-10.
WU Z Q, GONG H L, GAO H, et al. Development of high chromium iron overlay on duplex metal composition hammer handle[J]. Foundry Equipment and Technology, 2013(2): 9-10.
- [8] 智小慧, 韩彦军, 彭纪云, 等. 钛细化过共晶高铬铸铁的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(1): 101-104.
ZHI X H, HAN Y J, PENG J Y, et al. Effect of titanium on the microstructure of hypereutectic high-chromium cast iron[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(1): 101-104.
- [9] 智小慧, 韩彦军, 邢建东, 等. 钛细化过共晶高铬铸铁机制的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(增刊 2): 237-240.
ZHI X H, HAN Y J, XING J D, et al. Refining mechanism of Ti on hypereutectic high-chromium cast iron[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S2): 237-240.
- [10] 智小慧, 韩彦军, 邢建东. 铌细化过共晶高铬铸铁的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(增刊 2): 169-171.
ZHI X H, HAN Y J, XING J D. Refining effect of Nb on hypereutectic high-chromium cast iron [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S2): 169-171.
- [11] 刘莎. 过共晶 Fe-Cr-C 合金中初生 M_7C_3 碳化物生长与细化机制[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
LIU S. Growth and refinement mechanism of primary M_7C_3 carbide in hypereutectic Fe-Cr-C alloy [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018.
- [12] 高启瑞, 宋波, 郭占成, 等. 含钛高炉碳化渣中 TiC 的超重力富集与分离的研究[J]. 稀有金属, 2018, 42(4): 421-428.
GAO Q R, SONG B, GUO Z C, et al. Enrichment and separation of TiC phase from carbonized titanium-bearing blast furnace slag by super gravity[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(4): 421-428.
- [13] 赵鹏达, 张寒, 余俊, 等. Cr_2O_3 碳化产物热力学分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(增刊 1): 55-58.
ZHAO P D, ZHANG H, YU J, et al. Thermodynamic analysis of Cr_2O_3 carbonization products [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(S1): 55-58.

欢 迎 来 稿 欢 迎 订 阅 欢 迎 刊 登 广 告