

DOI: 10.16078/j.tribology.2019220

氮合金化堆焊合金往复式摩擦磨损行为的研究

李嘉祺, 杨可*, 王秋雨, 冒志伟, 徐亮, 张可召, 包晔峰, 蒋永锋
(河海大学机电工程学院, 江苏常州 213022)

摘要: 在马氏体不锈钢中引入氮, 通过铌、钛固氮制备氮合金化堆焊合金. 利用往复式摩擦磨损试验机测试加氮和未加氮两种堆焊合金在不同载荷(5、10和15 N)下的摩擦磨损性能, 研究了其摩擦磨损行为. 结果表明: 在摩擦磨损过程中, 堆焊合金表面承受周期性载荷, 摩擦表面出现明显的切削痕和塑性变形, 其磨损机制以磨粒磨损和表面疲劳磨损为主. 氮合金化堆焊合金中, 碳氮化物沿马氏体基体、晶界弥散析出, 起到了明显的细晶强化和弥散强化作用, 增强了基体的塑性变形抗力以及抵御磨粒磨损的能力, 使磨损表面切削痕数量更少、深度更浅, 抗疲劳剥落现象得到明显改善.

关键词: 碳氮化物; 堆焊合金; 摩擦磨损行为; 细晶强化; 弥散强化
中图分类号: TG442.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2020)05-0586-07

Friction and Wear Behavior of Nitrogen-Alloying Hardfacing Alloy

LI Jiaqi, YANG Ke*, WANG Qiuyu, MAO Zhiwei, XU Liang, ZHANG Kezhao,
BAO Yefeng, JIANG Yongfeng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Jiangsu Changzhou 213022, China)

Abstract: The nitrogen-alloying hardfacing alloy was prepared by substituting carbon atoms with nitrogen atoms and adding elements niobium and titanium. Its friction and wear properties under different loads (5, 10 and 15 N) were investigated. The results indicated the main wear mechanisms involved plastic deformation and material removal by micro-cutting and delamination. In addition, the depth and cross-sectional area of the wear scar on the worn surface were positively related to the load while the wear rate was negatively correlated with the load. The carbonitride particles with small size were not liable to detach and peel off from the matrix due to the strongly bond strength with the matrix, leading to low material remove because they are hard enough to bear the load. Moreover, large amount of fine-dispersed carbonitride particles effectively increased the hardness and strength of the matrix, refined the martensite matrix, and hence contributing to a better wear resistance. As a result, the wear of the matrix was reduced because of the restrained effect of the carbonitride particles to large-scale layered flaking by abrasives.

Key words: carbonitride; hardfacing alloy; friction and wear behavior; fine-grained strengthening; dispersion strengthening

Received 7 November 2019, revised 19 February 2020, accepted 28 February 2020, available online 28 September 2020.

*Corresponding author. E-mail: yangke_hhuc@126.com, Tel: +86-519-85192035.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China(51101050), the Fundamental Research Funds for Central Universities(2018B59714) and Key Research and Development Program of Changzhou, China(CE20205046).

国家自然科学基金项目(51101050),中央高校基本科研业务费专项资金(2018B59714)和常州市重点研发计划项目(CE20205046)资助.

在工业生产中,马氏体不锈钢由于具备高强度和耐磨性,被广泛用于制造关键摩擦副零部件,如阀门、齿轮和轴等^[1-3]。此类摩擦副零部件作为机械传动系统中常用的部件,长时间工作在摩擦磨损环境中,常常因摩擦副表面之间过度摩擦造成磨损而报废。通过堆焊技术在磨损零件表面熔覆1层高耐磨堆焊合金,可快速修复磨损零件,并使其超过原有抗磨损能力^[4-5]。

国内外学者通过改变钢中碳和微合金元素的组合关系,开发了一系列耐磨堆焊合金,如CrC、WC、NbC、VC和TiC系复合硬面耐磨堆焊合金。这类堆焊合金一般通过增加碳含量和合金元素Cr、W、Nb、V和Ti等在堆焊层中形成大量的碳化物硬质相,如(Cr, Fe)₇C₃、WC、NbC和VC等,来提高堆焊层耐磨性^[6-9]。但当碳含量过高时,晶界处易出现碳化物偏聚的现象,导致材料韧性下降,且堆焊时易产生焊接裂纹。因此,不宜一味通过增加含碳量来提高堆焊材料的耐磨性。

鉴于氮原子和碳原子晶体结构相似,点阵常数接近,在钢中有固溶强化和细晶强化的明显优点^[10-13]。采用氮代替部分碳,在基体表面获得足够多数量的氮化物和碳氮化物,可同时提高机械零件表面的强度和韧性,延长材料的使用寿命,提高机械零件在严酷工况条件下的耐用度和适应性。因此本文在马氏体不锈钢堆焊合金中引入氮,并利用合金元素钛和铌的固氮作用,制备氮合金化堆焊合金,进行载荷分别为5、10和15 N的往复摩擦磨损试验,测试其摩擦磨损性能并分析其摩擦磨损行为,为耐磨材料的开发和应用提供理论基础。

1 试验材料与方法

试验选用直径为4 mm的1Cr13马氏体不锈钢焊芯,采用低氢碱性药皮,渣系为CaO-CaF₂-TiO₂,并同时设计了两种不同的焊条药皮配方,用以制备两种马氏体不锈钢堆焊焊条。其中一种堆焊焊条选用的药皮粉末成分包括大理石、萤石、钛白粉、锆英砂、钾长石、钼铁、锰铁和稀土硅。另一种堆焊焊条在上述药皮粉末成分的基础上,添加了氮化铬进行氮合金化,并加入了铌铁和钛铁进行固氮。使用ZX7-400型直流焊机在Q235钢板上进行焊条电弧堆焊,堆焊层数为6层,保证层高在10 mm以上。焊接工艺参数如下:电流种类、极性为直流反接,焊接电流为130~150 A,焊接电压为24~27 V,焊接速度为11~13 m/h。焊后截取未进行氮合金化的堆焊合金试样,记为W;另一种氮合金化堆焊合金试样,记为J。

利用Sigma-500型扫描电子显微镜对堆焊合金试样进行显微组织观察;使用XRD衍射仪(D/MAX2500, Japan)对堆焊合金试样进行物相分析,管电压40 kV,管电流40 mA,步进扫描方式,扫描范围为30°~90°,扫描速度为0.01 (°)/s;试样经线切割后磨制成小于20 μm厚的薄片,采用离子减薄仪进行减薄,使用JEM-2010 (UHR)场发射透射电镜进行显微组织观察;利用HR-150AL洛氏硬度仪测量堆焊合金试样的硬度值,在不同位置测量5次取平均值。

使用往复摩擦磨损试验机(Nanovea TRB, USA)测试堆焊合金试样的摩擦磨损性能,试验示意图如图1所示。摩擦副为直径为6 mm的Si₃N₄球,与堆焊合金形成“球-盘”接触,润滑条件为干摩擦。试验过程中, Si₃N₄球固定不动。堆焊合金试样在测试期间进行往复移动。摩擦磨损试验参数如下:施加载荷分别设置为5、10和15 N;往复行程长度5 mm;速度100RPM;时间15 min;温度22~25 °C。摩擦磨损试验后,采用PS50型光学轮廓仪扫描磨痕的三维轮廓(扫描范围为2 mm×2 mm,步长为10 μm,扫描速度为3.33 mm/s)。扫描完成后,用表面轮廓软件分析得到磨痕具体的尺寸数值,并采用扫描电镜(SEM)观察堆焊合金试样在不同载荷下的磨损形貌,分析磨损行为。

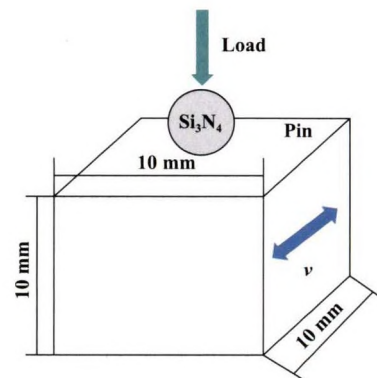
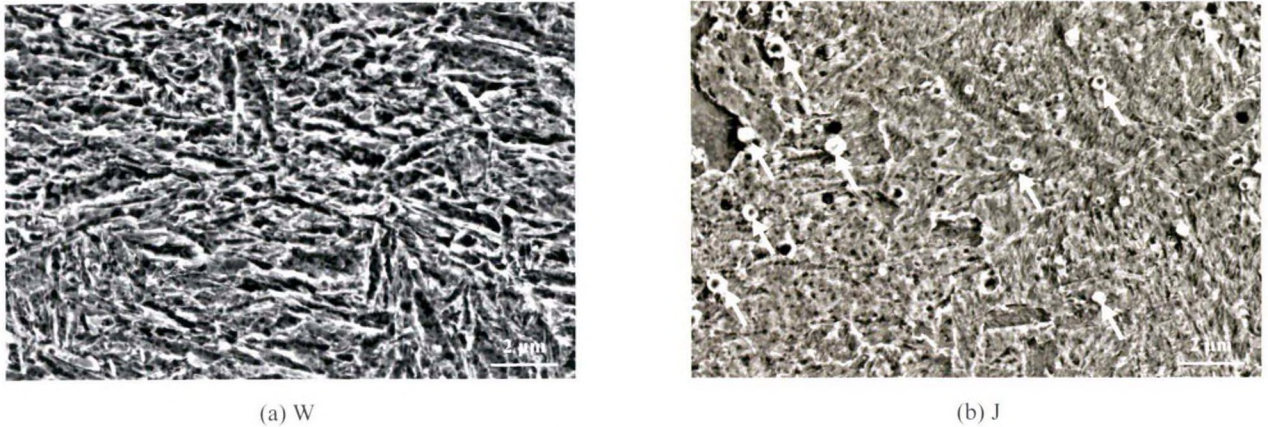


Fig. 1 Schematic diagram of friction and wear test
图1 往复摩擦磨损试验示意图

2 结果与讨论

2.1 组织分析

图2为两种堆焊合金试样形貌的SEM照片。可以看出,两种堆焊合金基体组织均为板条马氏体,其中堆焊合金试样W[图2(a)]中板条马氏体尺寸较粗大,且几乎找不到颗粒状第二相。而堆焊合金试样J[图2(b)]中板条马氏体尺寸细小,同时弥散分布有大量颗粒状第二相。这些第二相尺寸小于2 μm,沿基体和晶界均



(a) W

(b) J

Fig. 2 Microstructure of samples

图2 堆焊合金试样组织形貌

匀分布,如图2(b)中白色箭头所示.因此,颗粒状第二相的析出具有细化板条马氏体组织的作用,可以显著改善堆焊合金的显微组织.

图3为两种堆焊合金试样的XRD图谱.由图3可知,试样W的主要相成分为 α' -Fe(马氏体).试样J的主要相成分为 α' -Fe(马氏体)、(Ti, Nb)C、NbN和TiN.

图4为堆焊合金试样J形貌的TEM照片.由图4(a)可知,堆焊合金试样J在透射电镜下可观察到明显的板条形貌且板条马氏体组织细小.在更大的放大倍数下可观察到马氏体基体和晶界分布有高密度位错(白色箭头所示)和大量颗粒状第二相(黑色箭头所示)[图4(b)].图4(c)为钉扎在位错线(白色箭头所示)上的第二相颗粒(黑色箭头所示)的形貌图.这些颗粒尺寸细小,呈方形或类球形,沿位错线析出并与位错缠结在一起,能够有效地钉扎位错,阻碍位错滑移,提高材料强度.

硬度试验测得试样W和试样J的洛氏硬度值(HRC)分别为35.5和43.8,试样J的硬度值明显高于试样W,表明氮合金化堆焊合金具有更高的使用硬度.

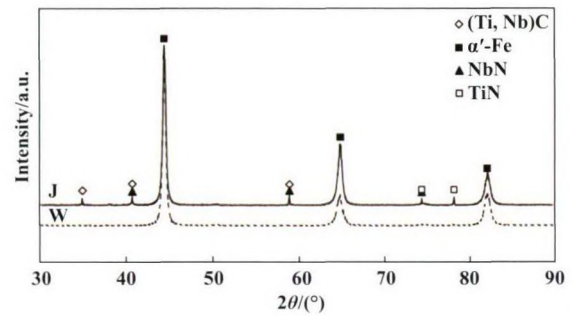


图3 堆焊合金试样XRD图谱

可见,进行堆焊合金氮合金化,有效促进了(Ti, Nb)C、NbN和TiN等碳氮化物的弥散析出,起到了明显的细晶强化和弥散强化的作用.

2.2 往复式摩擦磨损行为分析

用Nanovea PS50型光学轮廓仪对不同载荷下的磨损表面进行扫描,得到如图5所示的堆焊合金试样表面磨痕的三维轮廓形貌.可以看出随着载荷的增加,两种堆焊合金试样的磨痕宽度和深度均逐渐增加;在同一载荷下,相比堆焊合金试样W,试样J磨痕



Fig. 4 TEM micrographs of sample J

图4 堆焊合金试样J的TEM照片

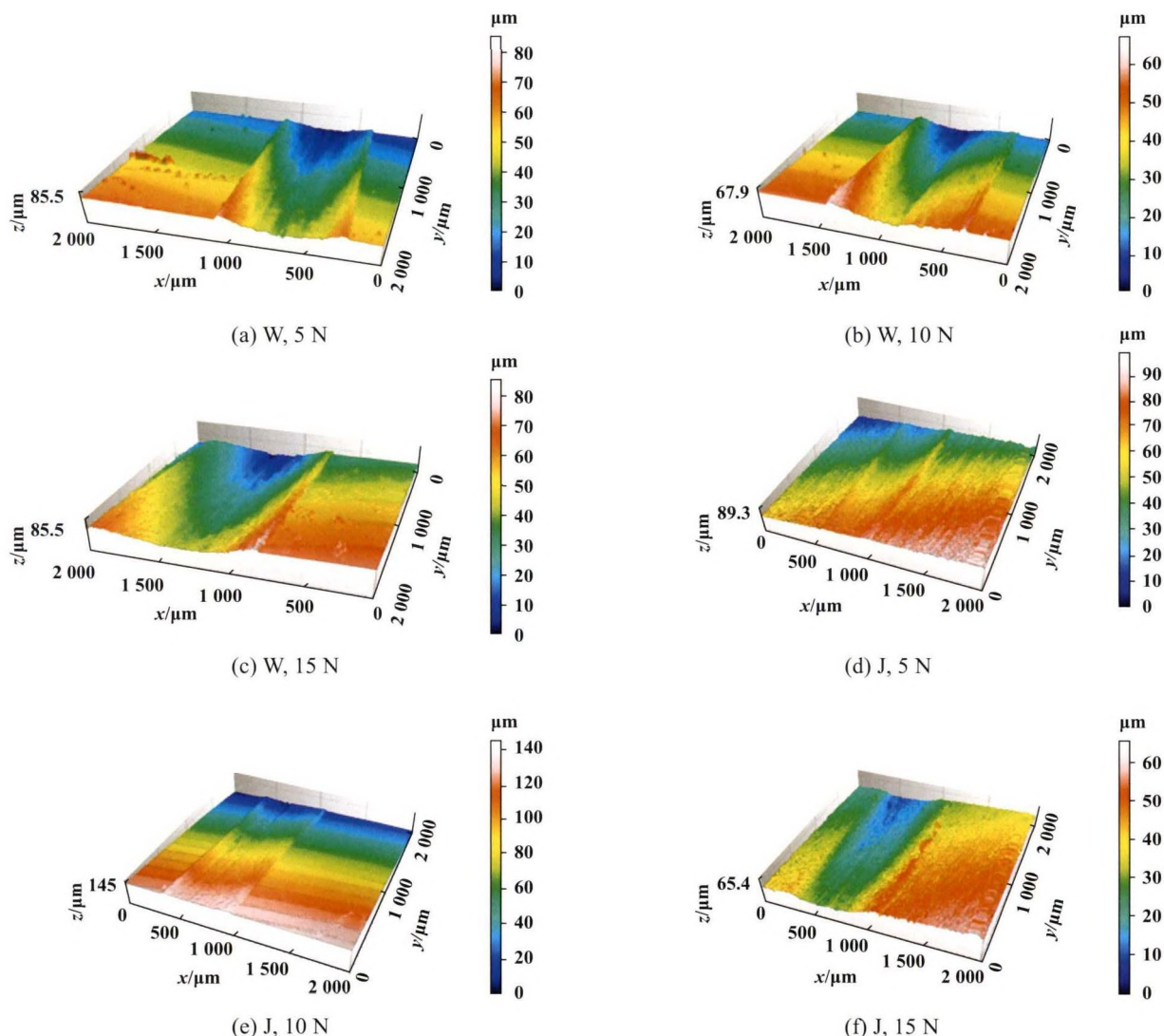


Fig. 5 Surface morphology of hardfacing samples under different loads

图 5 不同载荷下堆焊合金试样表面形貌(3D)

宽度较窄, 深度更浅. 研究表明^[14-15], 载荷对磨损量和磨损形式有很大的影响, 载荷的变化会改变摩擦表面真实的接触面积和接触特性, 从而对摩擦磨损具有重要影响. 在摩擦磨损过程中, 摩擦副Si₃N₄球与堆焊合金试样在接触载荷作用下相互挤压, 由于Si₃N₄球具有更高的硬度, 使得堆焊合金试样表面发生明显塑性变形. 随着载荷的增加, 摩擦牵引塑性变形功增加, 堆焊合金试样表面变形程度加剧, 导致磨损量增大.

用光学轮廓仪自带的Professional 3D软件选取 5 个不同位置的磨痕截面, 计算磨痕截面积和磨痕深度, 并求取平均值得到磨痕尺寸数据, 数据列于表 1 中. 由表 1 可知, 在载荷分别为 5、10 和 15 N 时, 试样 W 磨痕深度分别为 16.8、19.4 和 31.0 μm, 磨痕截面积分别为 6 199、8 279 和 17 368 μm²; 试样 J 磨痕深度分别为 13.4、

表 1 堆焊合金试样磨痕尺寸参数

Table 1 The wear scar size of hardfacing alloy

Sample	Load/N	Depth of wear track/μm	Cross-section area of wear track/μm ²
W	5	16.8	6 199
	10	19.4	8 279
	15	31.0	17 368
J	5	13.4	2 754
	10	14.1	2 865
	15	28.7	14 249

14.1 和 28.7 μm, 磨痕截面积分别为 2 754、2 865 和 14 249 μm². 表明在载荷为 5 N 时, 试样 J 的磨痕深度减小了 20.2%, 磨痕截面积减小了 55.6%; 在载荷为 10 N 时, 试样 J 的磨痕深度减小了 27.3%, 磨痕截面积减小了 65.4%; 载荷为 15 N 时, 试样 J 的磨痕深度减小了 7.4%,

磨损截面积减小了18.0%。即与试样W相比,试样J的磨痕深度减小了20.0%以上,磨痕截面积减小7.4%以上,表明氮合金化堆焊合金具有更加优异的耐摩擦磨损性能。

图6和图7分别为试样W和试样J摩擦磨损形貌SEM照片。可见,两种堆焊合金试样磨损表面沿滑动方向上均存在明显的切削痕,这是在磨粒切削作用下形成,呈现典型的磨粒磨损表面形貌特征。在摩擦磨损过程中,由于Si₃N₄球的硬度更高,在载荷作用下Si₃N₄球表面上的微凸体会被压入堆焊合金试样表面。在摩擦开始后,压入堆焊合金试样的微凸体在摩擦力作用下产生剪切作用,在摩擦表面形成切削痕,产生切削产物,即磨屑。这些磨屑一部分脱离摩擦系统,直接产生磨损体积损失;另一部分则滞留在摩擦副之间,逐渐被碾压、磨碎成为磨粒。由磨屑产生的磨粒则会作为第三体磨粒继续参与摩擦磨损过程,在摩擦力作用下沿滑动方向对金属产生擦伤或切削,从而在磨损表面上留下大量的切削痕,形成磨粒磨损的形貌特征。对比图6和图7可以发现,堆焊合金试样J磨面切削痕浅、数量少,磨粒磨损破坏程度较小,这与两种堆焊

合金试样的组织差异有关。对堆焊试样J而言,碳氮化物的形成对堆焊合金具有显著的细晶强化和弥散强化作用(图2和图4),提高了材料的强度和韧性^[16],一定程度上增强了堆焊合金的抗剪切强度,减少了磨屑的形成和脱落,避免了大量磨粒的形成。同时,强化后的基体可有效抵抗磨粒的压入,削弱磨粒的切削作用,使切削痕不至于深入发展而造成严重磨损,从而有效降低了磨损。

由图6可知,堆焊合金试样W磨损表面相对试样J更加粗糙,切削痕数量更多、深度更深,且出现了疲劳剥落的磨损形貌特征[图6(d)]。根据Suh等的研究^[17],在磨损金属表面下一定深度有最大的剪切应力和剪切应变,变形的累积会导致裂纹成核。试样W由于缺乏碳氮化物的强化作用,其硬度及塑性变形抗力均较差,磨损表层塑性变形不断累积直至产生疲劳裂纹,裂纹在后续摩擦接触应力作用下扩展并与邻近的裂纹发生连接,最后向磨损表面剪切,形成长而薄的磨损薄片,薄片脱落后在磨损表面形成疲劳剥落形貌。在后续的摩擦磨损过程中,疲劳剥落形成的剥落物会作为磨粒进一步加剧磨粒磨损,这导致试样W磨损更加严重。而试样J磨损表面上则出现了明显的“塑性变

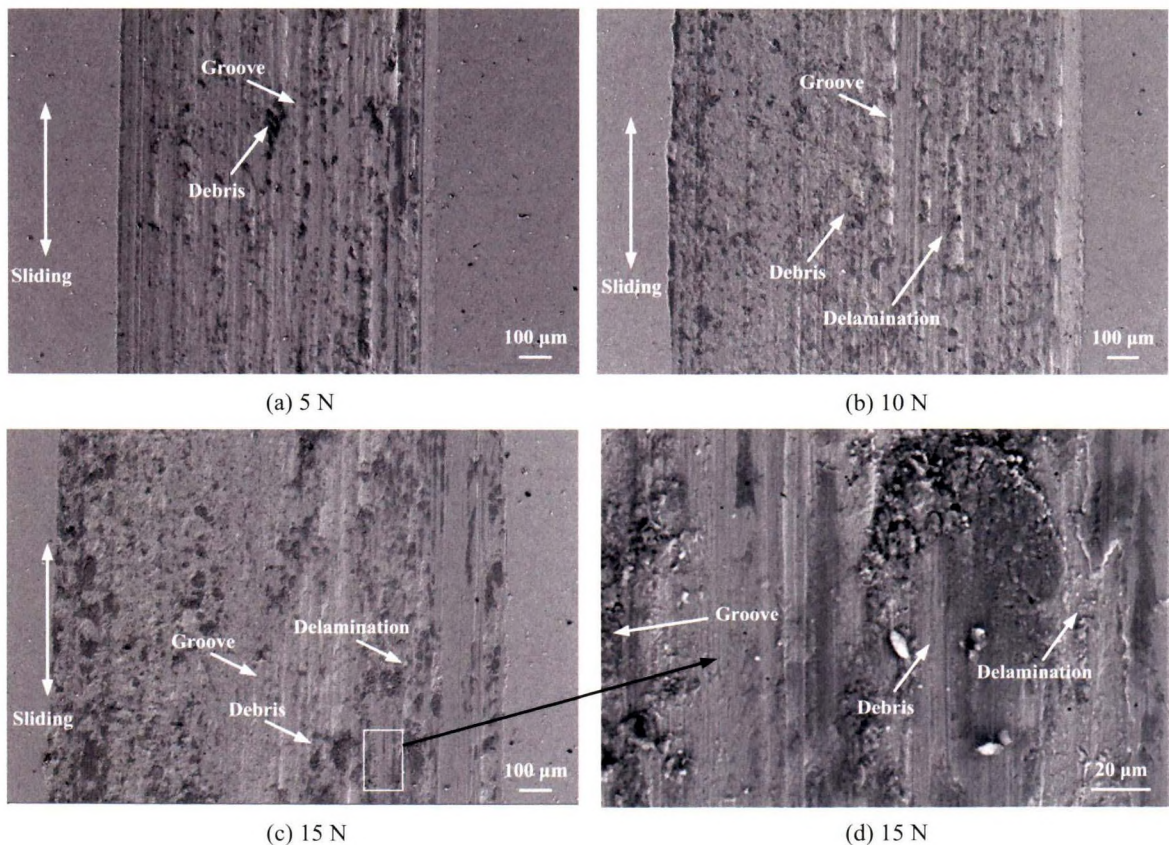


Fig. 6 The morphologies of worn surfaces of sample W under different loads

图6 不同载荷下试样W摩擦磨损形貌

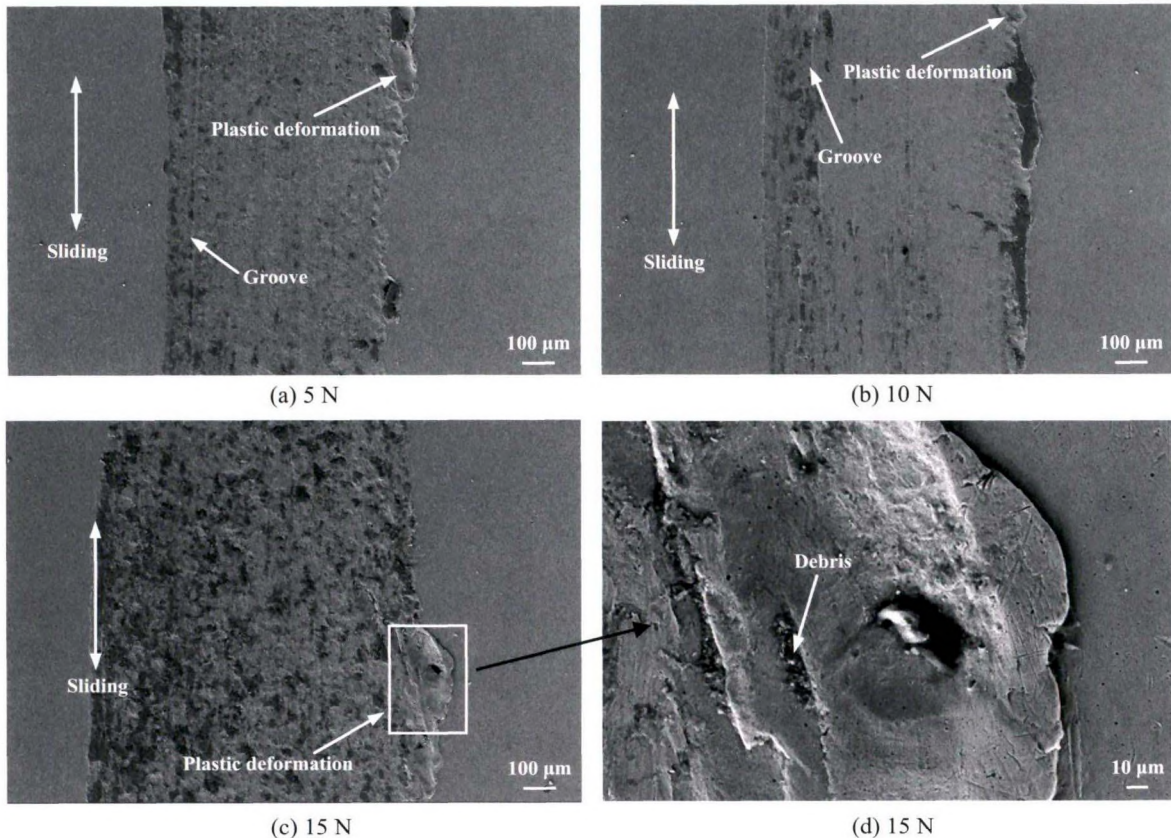


Fig. 7 The morphologies of worn surfaces of sample J under different loads

图7 不同载荷下试样J摩擦磨损形貌

形+挤出”的磨损形貌,未发现明显的疲劳剥落现象(图7)。说明试样J除了具备较高的硬度,同时具有良好的塑性变形抗力,其磨损机制主要为磨粒磨损。在摩擦磨损过程中,高硬度的 Si_3N_4 球与堆焊合金以“点-面”接触进行滑动摩擦,法向载荷和切向载荷通过接触点传递,堆焊合金磨损表层发生塑性剪切变形,且变形在重复载荷作用下不断累积并被“挤出”,如图7(d)所示。在试样J中,碳氮化物的弥散析出,起到了明显细晶强化和弥散强化作用,显著提高了堆焊合金抵抗塑性变形的能力,从而避免了疲劳裂纹和疲劳剥落的发生。

3 结论

a. 氮合金化堆焊合金的组织为板条马氏体和大量细小的碳氮化物((Ti, Nb)C、NbN和TiN)。氮合金化堆焊合金中碳氮化物沿板条马氏体基体和晶界弥散析出,可以有效细化板条马氏体结构。

b. 在往复摩擦磨损过程中,随着载荷的增加,堆焊合金表面产生的磨痕深度加深,磨痕截面积变大。由于承受周期性载荷作用,堆焊合金摩擦表面出现明显的切削痕和塑性变形,其磨损机制为磨粒磨损和表

面疲劳磨损。

c. 氮合金化堆焊合金中,大量细小的碳氮化物沿板条马氏体基体和晶界弥散析出,起到了明显的细晶强化和弥散强化作用,增强了基体的塑性变形抗力以及抵御磨粒磨损的能力,使磨损表面切削痕数量更少、深度更浅,抗疲劳剥落现象得到明显改善。

参考文献

- [1] Alam M K, Edrisy A, Urbanic J. Microstructural analysis of the laser-cladded AISI 420 martensitic stainless steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2019, 50(5): 2495–2506. doi: 10.1007/s11661-019-05156-6.
- [2] Angelini V, Boromei I, Martini C, et al. Dry sliding behavior (block-on-ring tests) of AISI 420 martensitic stainless steel, surface hardened by low temperature plasma-assisted carburizing[J]. *Tribology International*, 2016, 103: 555–565. doi: 10.1016/j.triboint.2016.08.012.
- [3] Prieto G, Tuckart W R. Influence of cryogenic treatments on the wear behavior of AISI 420 martensitic stainless steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(11): 5262–5271. doi: 10.1007/s11665-017-2986-y.
- [4] Yang K, Jiang Y F, Bao Y F. Effect of titanium content on microstructure and wear resistance of hardfacing alloy[J]. *Journal of*

- Wuhan University of Technology-Material Science Edition, 2018, 33(3): 669–673. doi: 10.1007/s11595-018-1876-y.
- [5] Pawar S, Mukhopadhyay G. Metallurgical and tribological evaluation of Fe-Cr-C hardfacing alloys[J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2018, 18(4): 868–876. doi: 10.1007/s11668-018-0475-8.
- [6] Zhao C C, Zhou Y F, Xing X L, et al. Investigation on the relationship between NbC and wear-resistance of Fe matrix composite coatings with different C contents[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 468–474. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.034.
- [7] Verma V, Kumar B V. M. Sliding wear behavior of SPS processed tac-containing Ti(CN)-WC-Ni/Co cermets against silicon carbide[J]. *Wear*, 2017, 376: 1570–1579.
- [8] Xu L J, Wei S Z, Xiao F N, et al. Effects of carbides on abrasive wear properties and failure behaviors of high-speed steels with different alloy element content[J]. *Wear*, 2017, 376-377: 968–974. doi: 10.1016/j.wear.2017.01.021.
- [9] Sobula S, Olejnik E, Tokarski T. Wear resistance of TiC reinforced cast steel matrix composite[J]. *Archives of Foundry Engineering*, 2017, 17(1): 143–146. doi: 10.1515/afe-2017-0026.
- [10] Wang J B, Liu T T, Zhou Y F, 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*, 2016, 309: 1072–1080.
- [11] Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Effects of nitrogen addition on microstructure and mechanical behavior of biomedical Co-Cr-Mo alloys[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2014, 29: 417–426. doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.10.006.
- [12] Yang Ke, Xie Xiang, Bao Yefeng, et al. Effect of niobium and titanium carbonitride precipitates on the high-temperature wear behavior of hardfacing alloy[J]. *Tribology*, 2010, 30(4): 15–19 (in Chinese) [杨可, 谢翔, 包晔峰, 等. 铌钛碳氮析出物对硬面合金耐高温磨损行为的影响[J]. *摩擦学学报*, 2010, 30(4): 15–19].
- [13] Yang K, Gao Y, Yang K, et al. Microstructure and wear resistance of Fe-Cr13-C-Nb hardfacing alloy with Ti addition[J]. *Wear*, 2017, 376-377: 1091–1096. doi: 10.1016/j.wear.2016.12.062.
- [14] Yi Y L, Xing J D, Lu Y F, et al. Effect of normal load on two-body abrasive wear of an Fe-B-Cr-C based alloy with minor Cu and Ni additions[J]. *Wear*, 2018, 408: 160–170.
- [15] Algodí S J, Murray J W, Clare A T, et al. Wear performance of TiC/Fe cermet electrical discharge coatings[J]. *Wear*, 2018, 402: 109–123.
- [16] Yong Qilong. The second phase in steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 11-15(in Chinese) [雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 11-15].
- [17] Suh N P. The delamination theory of wear[J]. *Wear*, 1977, 25(1): 111–124.