

活性剂 SiO₂ 对氩弧熔覆钴基硼化物层组织及耐磨性的影响

丛树林¹, 柳凤恩¹, 刘富东¹, 时海芳²

(1. 辽宁科技学院, 辽宁 本溪 117004; 2. 辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 目的 证明活性剂 SiO₂ 的加入能够改善钴基硼化物层的宏观形貌、硬度、耐磨损性能、微观组织结构及物相组成。方法 以 Q235 钢为母材, Co60 和 B₄C 为熔覆材料, SiO₂ 为活性剂, 利用活性氩弧熔覆技术制备 B₄C 质量分数为 8% 的钴基硼化物复合涂层。分析活性剂 SiO₂ 的加入对熔覆层截面尺寸的影响, 并测定熔覆层的硬度, 分析熔覆层的微观结构及相组成。通过磨损试验, 对比分析基体、常规熔覆层及活性熔覆层的耐磨损性能。结果 添加活性剂后, 熔覆层的微观组织结构发生了改变, 生成的物相增多。物相分析表明, 常规熔覆层含有 Co₂B, Mn₂B, CrB₂ 等相, 活性熔覆层中除此之外, 还含有 W₃CoB₃, Cr₃B₄, Cr₃C₂, Co₂SiO₄ 等新相。活性熔覆层的硬度为常规熔覆层的 1.13 倍, 耐磨粒磨损、粘着磨损、冲蚀磨损性能分别为常规熔覆层的 1.57, 1.37, 1.49 倍。结论 添加活性剂 SiO₂ 后, 熔覆层与基体结合更好, 微观组织得到细化和均匀化, 硬度和耐磨损性能都得到提高。

关键词: 活性氩弧熔覆; 钴基硼化物层; Co60; B₄C; SiO₂ 活性剂; 微观组织; 耐磨性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)10-0046-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.10.008

Effects of SiO₂ on the Structure and Wear Resistance of TIG Cladding Co-based Boride Layer

CONG Shu-lin¹, LIU Feng-en¹, LIU Fu-dong¹, SHI Hai-fang²

(1. Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China;

2. Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

ABSTRACT: Objective To prove that the added active agents SiO₂ can improve the macro-morphology, hardness, wear resistance, microstructure and physical phase of cobalt-based boride layer. **Methods** The cobalt-based composite cladding layer containing 8% B₄C was fabricated on the surface of Q235 steel with the active argon arc cladding technology, using Co60 and B₄C as the basic materials, and SiO₂ as the active agent. The effects of the addition of SiO₂ on the size of the cladding layer cross section were analyzed, and then the hardness of the cladding layer was determined, and the microstructure and phase composition of the cladding layer were analyzed. The wear resistance of the substrate, the conventional cladding layer and the active cladding layer was studied by wear tests. **Results** The results showed that the microstructure of the cladding layer was changed, and the phases formed were increased after adding the active agent. Phase analysis showed that Mn₂B, CrB₂ and Co₂B existed in the conventional cladding

收稿日期: 2015-06-02; 修订日期: 2015-07-13

Received: 2015-06-02; Revised: 2015-07-13

作者简介: 丛树林(1956—),男,辽宁人,教授,主要从事金属材料加工及表面改性技术等方面的研究。

Biography: CONG Shu-lin(1956—), Male, from Liaoning, Professor, Research focus: metal materials processing and surface modification technology.

layer, whereas the active cladding layer contained not only Mn₂B, CrB₂ and Co₂B, but also W₃CoB₃, Cr₃B₄, Cr₃C₂ and Co₂SiO₄. In addition, the hardness of the active cladding layer was increased by 1.13 times, and the wear resistance, adhesive wear and erosion resistance were improved by 1.57, 1.37 and 1.49 times as compared with the conventional cladding layer. **Conclusion** After adding the active agent SiO₂ in the coating layer, a better bonding between the cladding layer and the substrate was obtained, and the microstructure of the cladding layer was refined and became more uniform, moreover, the hardness and wear resistance of the coating were both improved.

KEY WORDS: activity TIG cladding; Co-based boride layer; Co₆₀;B₄C; active agent SiO₂; microstructure; wear resistance

在工业生产中,磨损已经成为机械零部件最常见的一种失效形式^[1]。近年来,人们通过在金属零件表面制备一层与基体材料结合牢固且具有高硬度、高耐磨性的涂层,来提高零部件的使用寿命和周期。这种表面工程技术工艺简单,成本低廉,具有较高的实用价值和经济效益^[2]。氩弧熔覆工艺具有涂层与基体形成冶金结合、操作技术简便、可进行野外作业等优点,已经广泛应用于刀具、犁铧等相关机械工程领域^[3-4]。该工艺可以根据实际工况对机械零部件形状或尺寸的不同要求,制备出与基体结合好、具有较好耐磨和耐蚀性能的涂层^[5]。

钴基合金具有良好的抗高温、耐腐蚀、耐磨损等性能,因此在机械制造、石油冶金、电力电子等工业领域中的应用极其广泛^[6-7]。乌克兰研究人员巴顿在20世纪60年代通过大量研究发现,在基材表面涂覆活性剂,可以增加钛合金氩弧焊接的熔深,进而提高整体焊接效率^[8]。随后日本实验人员通过多种探究方法发现,改变氩弧焊的电弧或熔池中金属的流动形态可以达到改变焊接熔深的效果,也就是通常所指的活性氩弧焊接技术^[9-10]。目前关于活性氩弧焊的研究多以单纯钢板的对接为主^[11-12],关于活性氩弧熔覆的研究较少。文中在Q235钢表面活性氩弧熔覆Co基硼化物复合涂层,探究活性剂SiO₂对熔覆层微观组织、硬度及耐磨性的影响。

1 实验

1.1 氩弧熔覆

基材为Q235碳素结构钢,试样尺寸为100 mm×30 mm×6 mm,熔覆前,表面需经除锈、丙酮除油处理。熔覆材料包括B₄C粉末、Co₆₀粉末及活性剂SiO₂,其中B₄C的质量分数为8%。在熔覆过程中加入适量熔剂可以改善粉末熔融后的整体流动性,保证脱渣更容易,降低熔池表面氧化物的形成趋势以及杂质的结晶温度,确保熔覆层和基体能够以冶金结合的方式牢

固结合在一起,提高焊件表面成形质量^[13-14]。笔者选择的熔剂为硼砂和硼酐。

在研钵中研磨10 g混合合金粉末,直至颜色均匀,无明显颗粒团聚,再添加适量水玻璃,经充分搅拌后放入模具内,利用WE-30液压式万能试验机制备合金粉末预制块,尺寸为100 mm×10 mm×2 mm。量取10 mL丙酮,然后倒入2 g SiO₂粉末,摇匀并均匀滴在预制块表面,经24 h阴干后,在烘箱中于150 ℃烘烤3 h,备用。氩弧熔覆设备采用WS-500逆变式直流氩弧电焊机,熔覆后空冷。通过前期试验及查阅相关文献资料^[15],确定熔覆参数为:采用铈钨极,电流160 A,钨极直径2.0 mm,焊速115 mm/min,电弧长度3.5 mm,氩气流量9 L/min,钨极尖角45°。

1.2 表征及性能测试

垂直于焊接方向切取尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的试样,经打磨、抛光、腐蚀后,用OLMPUS BX-6金相显微镜及SSX-550扫描电镜分析熔覆层的微观结构。采用D/max-Rc型X射线衍射仪分析熔覆层的物相组成,用HR-150A硬度计测定熔覆层的宏观硬度值(HRC)。

采用ML-100磨损试验机进行磨粒磨损实验,选用180目SiC水磨砂纸,转速为200 r/min。采用ML-10磨损试验机进行粘着磨损试验,对磨材料硬度为54HRC,载荷为150 N。采用MSH腐蚀磨损试验机进行冲蚀磨损试验,冲蚀介质采用水和40~70目石英砂,转速200 r/min,时间60 min。

2 结果与分析

2.1 活性剂对熔覆层形貌的影响

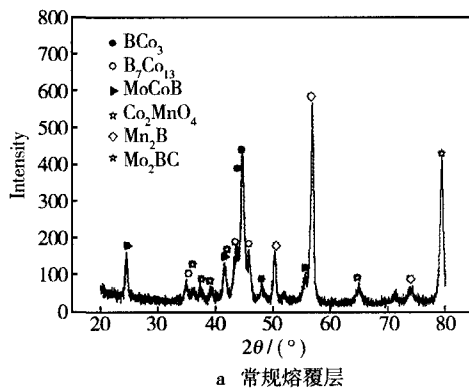
氩弧熔覆结束后,测量试样的熔覆层尺寸,结果见表1。可以看出,添加活性剂后的试样与常规试样相比,熔覆层的熔宽和熔深明显增加。在氩弧熔覆过程中,熔池中金属的流动状态和热量的循环形态都会

对熔覆层的熔深产生很大影响。普通氩弧熔覆时,熔池表面形成的张力是由熔池中心区域指向熔池周边区域,形成负的温度梯度,最终导致熔深较浅。当采用 SiO_2 作为活性剂时,熔池中心的热量在表面张力和电弧吹力的共同作用下由液态金属传向熔池底部,确保了熔池底部具有较高的热量,熔池表面张力方向发生转变,形成由熔池周边区域向熔池中心区域的表面张力流,形成正的温度梯度,最终形成较大的熔宽和熔深^[15]。另外,活性氩弧熔覆时,电弧的高温作用促使 SiO_2 迅速蒸发,以原子形式分布在电弧周围,不断与电弧四周的导电电子结合形成带负电的离子,导致电弧

表 1 活性剂 SiO_2 对熔覆层尺寸影响

Tab.1 Effect of the active agent SiO_2 on the dimensions of the cladding layers

熔覆层	熔深/mm	熔宽/mm	深宽比
常规熔覆层	0.69	3.82	0.18
活性熔覆层	2.52	7.37	0.34



中电离电子数减少,电弧导电性减弱,电弧自动产生收缩效应,这也确保了形成较大的熔宽和熔深。

2.2 熔覆层物相分析

经 X 射线衍射分析(图 1)发现,常规熔覆层由 BCo_3 , Co_2MnO_4 , B_7Co_{13} , Mn_2B , Mo_2BC , MoCoB 等相构成,活性熔覆层由 CrB_2 , BCo , Co_2B , W_3CoB_3 , Mn_2B , Co_2SiO_4 , Cr_3C_2 , $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$, Cr_3B_4 等相构成。这说明钴基硼化物熔覆层主要由 BCo_3 , CrB_2 , Co_2B , W_3CoB_3 , Cr_3C_2 等相组成。 W_3CoB_3 , $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$, Co_2SiO_4 等相在室温下一般不存在,但是在添加活性剂 SiO_2 后的熔覆层中确实出现了这些物相。出现这种情况的原因可能是在 Co-B-C 三元体系中, SiO_2 可以促进熔池内液体流动,促进碳化硼发生分解,熔池中 C 元素和 B 元素含量增加,C 原子和 B 原子溶解于液相 Co 中,而 Co 和 B 为强碳化物形成元素,因而促进了 C, B 元素与 Co 发生反应,生成了更多的碳化物和硼化物相,如 B_7Co_{13} , Mo_2BC 等。

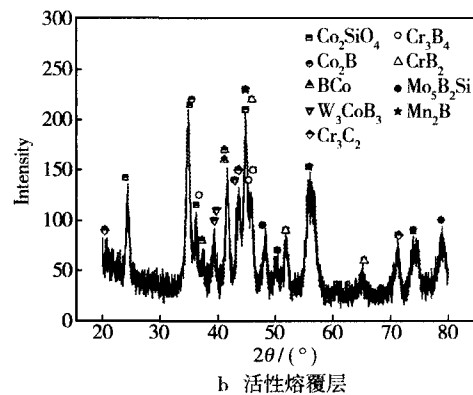


图 1 熔覆层 XRD 分析

Fig.1 XRD patterns of the cladding layers: a) conventional cladding layer, b) active cladding layer

2.3 SiO_2 对熔覆层微观组织结构的影响

对常规试样和活性熔覆试样的熔合区和熔覆层进行微观组织结构分析,结果如图 2 所示。对比熔合区可以发现,活性熔覆试样与常规试样相比,熔覆层与基体熔合更加致密紧凑,结合得更好。由于添加活性剂后,熔深增加,靠近母材处的熔覆层稀释作用增强,并且熔覆层可以吸收更多热量,因此基体和熔覆层结合良好。此外还可以发现,常规熔覆层由相间分布的块状晶粒构成,而活性熔覆层由紧密排列的粒状晶粒构成,内部组织更加细化和均匀化。这可能是由于活性剂的加入使得热输入量增加,促使熔覆层粉末充分熔化,处于熔融状态下的 B_4C 能够分解出更多的

碳和硼元素,生成更多硼化物和碳化物硬质相,确保熔覆层性能得到进一步优化。

2.4 SiO_2 对熔覆层硬度的影响

采用打折线法测定试样截面从基体到熔覆层的硬度,结果如图 3 所示。可以看出,两种熔覆层的硬度均明显高于基体,并且活性熔覆层的硬度又高于常规熔覆层。由于 SiO_2 推动熔池流动,确保冶金反应充分进行,熔覆层成分更加均匀;此外, SiO_2 的加入改变了熔池的热量分布,相同电流下热输入量更为集中,有利于 B_4C 分解,促使产生更多的 C 原子和 B 原子,熔池中 C 和 B 元素的含量大幅提高,更易形成硼化物、碳化物硬质相;这两方面的原因使得熔覆层整

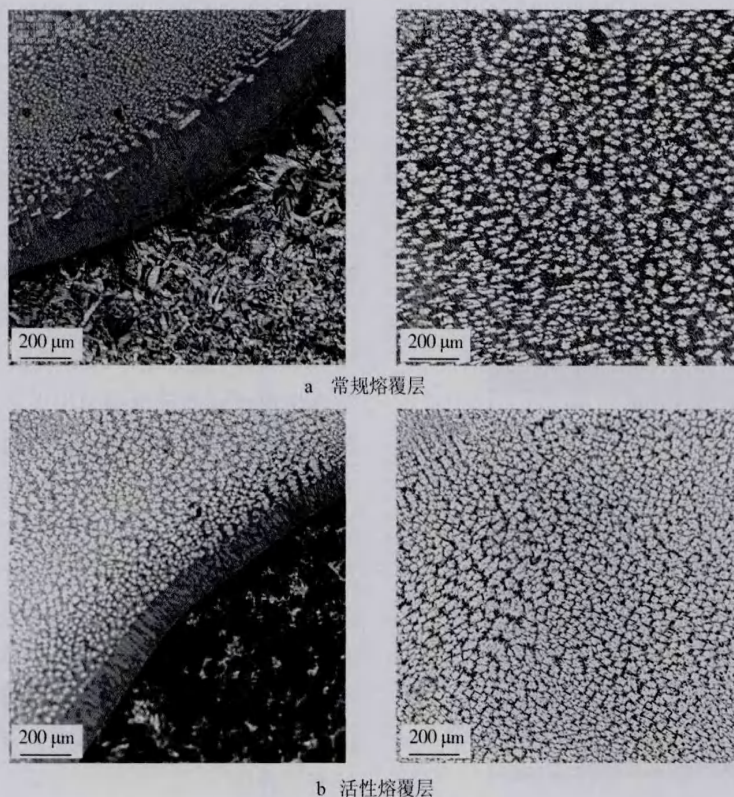


图2 熔覆层金相组织形貌

Fig.2 The microstructure of the cladding layers: a) conventional cladding layer, b) active cladding layer

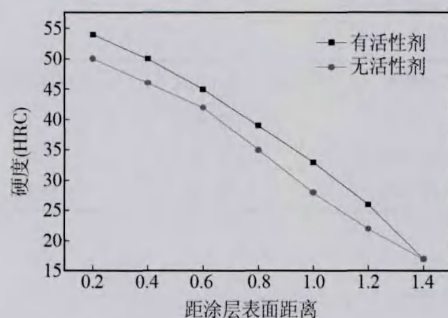


图3 SiO₂ 对试样熔覆层硬度的影响

Fig.3 The effect of SiO₂ on the hardness of the cladding layers

体硬度增大,整体性能得到优化。

2.5 磨损性能

2.5.1 SiO₂ 对熔覆层磨粒磨损性能的影响

对基体及两种熔覆试样进行磨粒磨损实验,试样为直径6 mm的圆柱,载荷为75 N。每个试样磨损3次,每次磨损5 min。每次磨损条件相同,质量损失数据见表2。由数据可以看出,熔覆层耐磨粒磨损性能远优于基体,并且活性熔覆层的耐磨粒磨损性能比常规熔覆层好。

表2 熔覆层磨粒磨损试验数据

Tab.2 The experimental data of abrasive wear of the cladding layers

试样	Δm_1 /mg	Δm_2 /mg	Δm_3 /mg	平均值 /mg	相对 耐磨性
基体	62.61	46.74	28.86	46.07	1.0
常规熔覆层	21.07	13.69	8.83	14.53	3.17
活性熔覆层	11.96	9.21	6.50	9.22	4.99

图4是熔覆层在扫描电镜下的磨粒磨损形貌。由图4a可见,常规熔覆层磨痕数量很多且嵌入较深,伴有少量细小丝状金属脱落;由图4b可见,活性熔覆层的磨痕数量明显变少,而且沟痕明显变浅,没有丝状金属脱落的现象出现。通常认为,钴基合金中添加极具抗磨能力的B₄C陶瓷颗粒后,一方面,B₄C的溶解有利于熔覆层的固溶强化以及重新凝固过程中产生的共晶碳化物所引起的第二相强化作用;另一方面,未熔的B₄C颗粒本身及生成的共晶碳化物等对熔覆层枝晶及共晶组织的细晶强化作用,都确保了Co60+B₄C涂层的耐磨粒磨损性能明显高于基体。另外,添加活性剂后,熔覆层耐磨粒磨损性能得到优化。

这是因为活性剂 SiO_2 的加入促进了冶金反应的进行,使得熔覆层表面形成了均匀分布碳化物及硼化物硬质相的坚硬组织,因此耐磨性能较好。

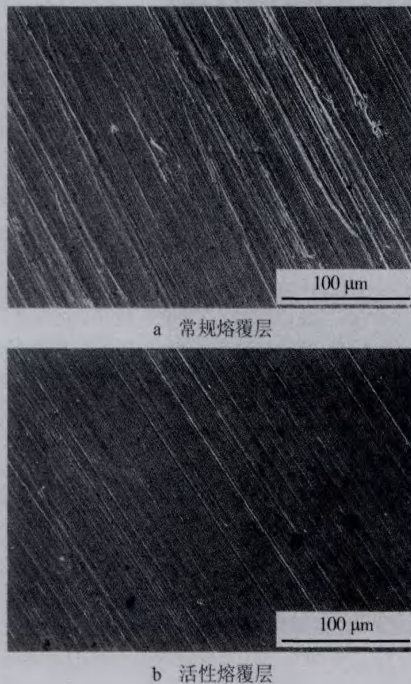


图4 熔覆层磨粒磨损形貌

Fig. 4 Morphology of the cladding layers with abrasive wear by electrodes: a) conventional cladding layer, b) active cladding layer

2.5.2 SiO_2 对熔覆层粘着磨损性能的影响

对基体及两种熔覆试样进行粘着磨损实验,试样为直径 6 mm 的圆柱,载荷为 150 N。每个试样磨损 3 次,每次磨损 5 min。每次试验条件相同,质量损失数据见表 3。

表3 熔覆层粘着磨损试验数据

Tab.3 The experimental data of adhesive wear of the cladding layers

试样	Δm_1 /mg	Δm_2 /mg	Δm_3 /mg	平均值 /mg	相对 耐磨性
基体	5.42	5.28	5.51	5.40	1.0
常规熔覆层	1.61	1.50	1.68	1.60	3.38
活性熔覆层	1.28	1.11	1.19	1.19	4.54

由表 3 可知,在粘着磨损实验中,基体的质量损失最大,钴基硼化物涂层试样的质量损失远小于基体;同时,活性熔覆层的磨损质量损失又低于常规熔覆层,说明活性剂的存在提高了熔覆层的耐粘着磨损

性能。活性剂 SiO_2 的加入促使生成了大量的碳化物和硼化物硬质相,并且由于 Co_2B 、 Cr_2B 等硬质相的存在,熔覆层内部晶界数量急剧增加,导致位错运动受阻,产生了加工硬化现象;另外, SiO_2 的加入促使了熔覆层表面碳、硼硬质相分布均匀;这些都使得熔覆层的耐磨性能得到优化。

2.5.3 SiO_2 对熔覆层冲蚀磨损性能的影响

冲蚀磨损试验数据见表 4。可以看出,基体质量损失最大,熔覆层试样的质量损失远小于基体,并且活性熔覆试样的质量损失小于常规试样,说明活性剂的加入提高了钴基硼化物熔覆层的耐冲蚀磨损性能。首先,添加活性剂 SiO_2 后,熔覆层整体组织得到均匀细化,生成了更多的碳化物和硼化物硬质相,熔覆层整体硬度得到提高,表层在受到冲击粒子作用时的抗挤压能力得到加强;其次,熔覆层本身含有的 B_4C 颗粒及后期生成的碳化物、硼化物硬质颗粒都有利于减少冲击粒子的犁削作用,确保材料表面能够保持原有的形貌,降低腐蚀介质作用,从而提高熔覆层的耐冲蚀磨损性能。

表4 熔覆层冲蚀磨损试验数据

Tab.4 Experimental data of erosion wear of the cladding layers

试样	Δm /mg	相对耐磨性
基体	7.92	1.0
常规熔覆层	2.15	3.68
活性熔覆层	1.38	5.74

3 结论

1) 采用常规氩弧熔覆技术制备的钴基硼化物熔覆层与基体可以形成良好的冶金结合,熔覆层主要由 BCo_3 、 Co_2MnO_4 、 B_7Co_{13} 、 Mn_2B 、 Mo_2BC 、 MoCoB 等相构成。

2) 添加活性剂 SiO_2 可以改善钴基硼化物熔覆层的宏观形貌、微观组织结构及物相组成。活性熔覆层中形成了较为复杂的 B、C、Co 化合物组织,主要由 CrB_2 、 BCo 、 Co_2B 、 W_3CoB_3 、 Mn_2B 、 Co_2SiO_4 、 $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$ 、 Cr_3C_2 、 Cr_3B_4 等相构成。

3) 添加活性剂 SiO_2 后,熔覆层的硬度及耐磨性能都得到优化,其平均硬度和耐磨性能分别为常规熔覆层的 1.13 倍和 1.49 倍。

参考文献

- [1] 张景德,尹衍升,李静,等. 陶瓷涂层材料的应用与发展[J]. 机械工程材料,2002,26(11):5—7.
ZHANG Jing-de, YIN Yan-sheng, LI Jing, et al. Application and Progress of Ceramic Coatings[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2002, 26(11):5—7.
- [2] 刘建军,李铁虎,郝志彪,等. 炭/炭复合材料表面等离子喷涂钨涂层结构与性能研究[J]. 表面技术,2003,32(3):1—3.
LIU Jian-jun, LI Tie-hu, HAO Zhi-biao, et al. Study on Structure and Performance of Plasma-spraying Tungsten Coatings on Carbon-Carbon Composites [J]. Surface Technology, 2003, 32(3):1—3.
- [3] 刘喜明,连建设,赵宇. 氩弧熔覆层的强化和耐磨性[J]. 机械工程材料,2000,26(3):14—16.
LIU Xi-ming, LIAN Jian-she, ZHAO Yu. The Strengthening and Wear Resistance of Argon Arc Cladding Layer[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2000, 26(3):14—16.
- [4] 郝建军,马跃进,李建昌,等. 氩弧熔覆原位合成 Ni 基耐磨层在犁铧上的应用[J]. 农业工程学报,2006,22(12):117—120.
HAO Jian-jun, MA Yue-jin, LI Jian-chang. Application of In-situ Synthesis of Nickel-based Anti-abrasion Coating by Argon-arc Cladding on Plowshare [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(12):117—120.
- [5] 徐晋勇,张健全,高清,等. 现代先进表面技术的发展及应用[J]. 电子工艺技术,2006,27(3):129—134.
XU Jin-yong, ZHANG Jian-quan, GAO Qing. Development and Application of Advanced Surface Technology [J]. Electronics Process Technology, 2006, 27(3):129—134.
- [6] 张松,张春华,孙泰礼,等. 激光熔覆钴基合金组织及其抗腐蚀性能[J]. 中国激光,2001,28(9):860—864.
ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, SUN Tai-li, et al. Study on Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Cladding Co-based Alloy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2001, 28(9):860—864.
- [7] PRZYBYLOWICZ J, KUSINSKI J. Laser Cladding and Erosive Wear of Co-Mo-Cr-Si Coating [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 125:13—18.
- [8] GUREVICH S M, ZAM KOV V N, KUSHM IENKO N A. Increase in the Efficiency of Penetration of Titanium Alloys in Argon-arc Welding [J]. Automat Svarka, 1965(9):1—4.
- [9] HEIPLE C R, ROPER J T. Effect of Selenium on GTAW Fusion Zone Geometry [J]. Welding Journal, 1981, 60(8):143—145.
- [10] 刘凤尧,杨春利,林三宝,等. 活性化 TIG 焊熔深增加机理的研究 [J]. 金属学报,2003,39(6):661—665.
LIU Feng-yao, YANG Chun-li, LIN San-bao. Mechanism of Increasing A-TIG Welding Penetration [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(6):661—665.
- [11] 吴玉萍,林萍华,王泽华,等. 等离子熔覆原位合成 TiC 陶瓷颗粒增强复合涂层的组织与性能 [J]. 中国有色金属学报,2004,14(8):1335—1338.
WU Yu-ping, LIN Ping-hua, WANG Ze-hua. Microstructure and Properties of in-situ Synthesis of TiC Particle Reinforced Composite Coating by Plasma Cladding [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8):1335—1338.
- [12] MARTINI C, PALOMBARINI G, PRANDSTRALLER G. Sliding and Abrasive Wear Behaviour of Boride Coatings [J]. Wear, 2004(256):608—613.
- [13] 沙成斌,汤文博,孙玉福,等. 熔剂对高频熔覆耐磨覆层工艺性能的影响 [J]. 热加工工艺,2006,35(15):56—58.
SHA Cheng-bin, TANG Wen-bo, SUN Yu-fu, et al. Effect of Welding Fluxes on Process of Wear-resisting Layer Deposited with High-frequency Induction Heating [J]. Hot Working Technology, 2006, 35(15):56—58.
- [14] 程瑶,郭长庆,程军. Ti-Fe 粉对颗粒增强 45 钢基表面复合材料复合层质量及组织的影响 [J]. 内蒙古科技大学学报,2010,29(1):23—27.
CHENG Yao, GUO Chang-qing, CHENG Jun. The Effect of Ti-Fe Addition on Surface Qualities and Microstructures of Particles Reinforced 45 Cast Steels Matrix Composites [J]. Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology, 2010, 29(1):23—27.
- [15] 鞠占英,刘福海,王春梅. 手工氩弧焊封底焊工艺过程分析 [J]. 锅炉制造,2002,11(4):48—54.
JU Zhan-ying, LIU Fu-hai, WANG Chun-mei. Analysis of Using Hand Argon Weld Technology to Back Sealing Welding [J]. Boiler Manufacturing, 2002, 11(4):48—54.