

钼含量对 Fe-Cr-B 堆焊合金显微组织及耐磨性的影响

线澜清¹, 庄明辉¹, 陈超¹, 牟立婷¹, 井瑞², 马振¹

(1. 佳木斯大学材料科学与工程学院, 黑龙江 佳木斯 154007;

2. 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250100)

[摘要] 为了研究合金元素 Mo 在 Fe-Cr-B 系耐磨堆焊合金中的作用,采用等离子弧堆焊,通过调整堆焊合金粉体中钼铁粉的加入量,在 Q235 表面制备不同 Mo 含量的 Fe-Cr-B 耐磨堆焊合金层,采用扫描电镜、XRD 等分析方法,研究合金元素 Mo 的变化对 Fe-Cr-B 堆焊合金显微组织及性能的影响。结果表明:在堆焊合金中未添加钼铁粉时,堆焊合金物相由 M_2B 和 (Fe, Cr) 两相组成。随着堆焊合金中钼铁粉的添加,当 Mo 含量达到 2.0% (质量分数,下同) 时,堆焊合金中有新相 $FeMo_2B_2$ 析出,此时堆焊合金由 M_2B 、 $FeMo_2B_2$ 和 (Fe, Cr) 三相组成;堆焊合金的洛氏硬度取决于 M_2B 、 $FeMo_2B_2$ 和 (Fe, Cr) 的体积分数,随着 Mo 含量的增加,堆焊合金的洛氏硬度和耐磨性呈逐渐增加的趋势,与未添加 Mo 的堆焊合金相比,Mo 含量为 8% 时的堆焊合金的耐磨性提高了 1.2 倍。

[关键词] 等离子堆焊; Fe-Cr-B 合金; Mo 含量; 组织; 性能

[中图分类号] TH117 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0277

[文章编号] 1001-1560(2022)10-0064-05

Effect of Mo Content on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-B Surfacing Alloy

XIAN Lan-qing¹, ZHUANG Ming-hui¹, CHEN Chao¹, MU Li-ting¹, JING Rui², MA Zhen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: In order to study the role of alloying element Mo in the Fe-Cr-B wear-resistant surfacing alloy, plasma arc welding surfacing was used to prepare Fe-Cr-B wear-resistant surfacing alloy layer with different Mo contents on the surface of Q235 by adjusting the amount of molybdenum iron powder in the surfacing alloy powder. Scanning electron microscopy, XRD and other analysis and testing methods were used to study the effect of the change of Mo content on the microstructure and properties of Fe-Cr-B surfacing alloy. Results showed that when no molybdenum iron powder was added into the surfacing alloy, the surfacing alloy consisted of M_2B and (Fe, Cr) phases. When the content of Mo in the surfacing alloy reached 2% (mass fraction), a new phase $FeMo_2B_2$ precipitated in the surfacing alloy. In such case, the surfacing alloy consisted of M_2B , $FeMo_2B_2$ and (Fe, Cr) phases; and the Rockwell hardness of the surfacing alloy depended on the volume fractions of M_2B , $FeMo_2B_2$ and (Fe, Cr). With the increase of Mo content, the Rockwell hardness and wear resistance of the surfacing alloy gradually increased. Compared with the surfacing alloy without Mo, the wear resistance of surfacing alloy with 8% (mass fraction) Mo was improved by 1.2 times.

Key words: plasma surfacing; Fe-Cr-B alloy; Mo Content; microstructure; properties

0 前言

磨损降低零部件的使用寿命,导致严重的经济损失,通过表面堆焊技术可在零部件表面制备耐磨堆焊合金材料,延长零件的使用寿命。因此,开发高硬度、

高耐磨性的堆焊合金材料,以减少损耗,满足苛刻的工作环境,将具有重要的意义。与传统的高铬高碳铁基堆焊合金相比,Fe-B 合金因其具有高硬度、高耐磨性和良好的热稳定性等优点,成为材料工作者关注的焦点^[1-3]。硼在 Fe 中的溶解度较低,微量硼的添加可以

[收稿日期] 2022-04-24

[基金项目] 黑龙江省自然科学基金项目(LH2020E025);黑龙江省基本科研业务费基础研究项目(2019-KYYWF-1370)资助

[通信作者] 马振(1983-),副教授,博士,研究方向为耐磨堆焊材料,E-mail:jmsdxmz@163.com

提高碳钢的力学性能,过量的硼的添加将会形成 Fe-B 合金,形成硬度较高、耐磨性能优异的硼化物,如 FeB (1 800~2 000 HV)、Fe₂B(1 400~1 600 HV),其硬度高于高铬高碳硬质相。另外,硼铁在地球上储量丰富,价格低廉。鉴于上述,Fe-B 合金在导辊、锤头、高硼高速钢轧辊等耐磨零部件上的应用将具有广阔的前景。

Fe-B 合金的研究和应用主要集中于亚共晶成分的铸造合金,而采用堆焊方法制备的 Fe-B 系堆焊合金的应用很少,尤其是过共晶 Fe-B 堆焊合金的应用更鲜有报道,制约其应用的核心问题是硼化物的脆性,特别是在高应力条件下的应用。针对硼化物脆性的问题,材料学者试图通过理论计算、合金化等方法来调控硼化物的脆性。文献[4,5]计算发现过渡金属元素 Cr、Mn 等合金元素可以取代 Fe₂B 中的 Fe,提高其硬度和韧性。龚铁夫等^[6]研究了 Cr、Mn、W 等合金元素的作用,发现通过形成(Fe, M)₂B 可改善 Fe₂B 的脆性和硬度。Huang 等^[7]通过向 Fe-B 堆焊合金中添加合金元素 Cr 发现,Cr 的添加可以改善堆焊合金中 Fe₂B 的断裂韧性,当 Cr 为 2%(质量分数)时堆焊合金材料几乎没有发现裂纹。Jian 等^[8]研究发现向 Fe-3B 堆焊合金中添加合金元素 Mn,可提高堆焊合金的硬度,同时提高 Fe₂B 的断裂韧性。

目前,对于高硼铁基堆焊合金的研究较多,但主要集中在合金元素 Cr 对于高硼合金中硼化物组织、硬度及耐磨性的影响,而关于合金元素 Mo 对合金组织形态和性能的相关研究报道较少。基于此,本工作采用等离子弧电堆焊方法,通过改变合金粉体中钼铁粉的含量,制备不同 Mo 含量的 Fe-Cr-B 堆焊合金材料,研究合金元素 Mo 对高硼铁基堆焊合金的相构成、组织结构及性能的影响,以提高堆焊合金的耐磨性。

1 试验材料及方法

堆焊用基材为 Q235,试样尺寸 50 mm×120 mm×12 mm,堆焊前除油除锈,基材化学成分构成:C 含量为 0.150%(质量分数,下同)、Mn 含量为 0.300%、Si 含量为 0.250%、S 含量为 0.040%、P 含量为 0.025%,余量为 Fe。堆焊用的合金粉体主要有硼铁粉,金属 Cr 粉,钼铁粉,硅铁、低碳锰铁和还原铁粉,粒度为 80 目,通过改变合金粉体的配比来改变堆焊合金的成分,合金粉体的设计(质量分数,%)为 Fe-10Cr-5B-xMo,其中 Mo 的添加量分别为 2.0%、4.0%、8.0%。堆焊合金的制备采用等离子弧堆焊方法,送粉气和保护气为氩气,堆焊 3 层,堆焊工艺参数如表 1。采用线切割设备将堆焊合

金切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的试样,然后用 80~2 000 目碳化硅砂纸制备金相试样。采用铜靶 K α 辐射的 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, Germany), 2 θ 扫描范围 20°~90°、扫描速度 4 (°)/min、步长 0.04°,分析堆焊合金的相构成。采用 4% HNO₃ 酒精溶液腐蚀,利用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F, Japan)对堆焊层进行显微组织结构分析。采用 HR-150A 洛氏硬度计对堆焊层进行宏观硬度检测,载荷 1 500 N,随机检测 5 个点,取平均值。采用 ML-100 型圆盘销磨损试验机,依据 JB/T 7506-94 对不同 Mo 含量的堆焊合金进行磨粒磨损试验,试样尺寸为 ϕ 4 mm×15 mm,取 5 个试样,接触载荷为 24 N,对磨盘的砂纸为棕刚玉(180 目,鹰牌,上海玉立工贸有限公司),采用精度为 0.000 1 g 的电子分析天平测量质量损失,每个试样做 3 次。相对耐磨性为 $\varepsilon = 1/W$,式中 ε 为相对耐磨性,W 为试样平均失重量,单位为 g。

表 1 等离子堆焊工艺参数

Table 1 Process parameters of plasma arc surfacing welding

焊接电 压 U/V	焊接电 流 I/A	保护气体流量 $q_1/(L \cdot \min^{-1})$	送粉气体流量 $q_2/(L \cdot \min^{-1})$	送粉速度 $v/(g \cdot \min^{-1})$	摆弧宽度 L/mm
25	120	15	10	600	10

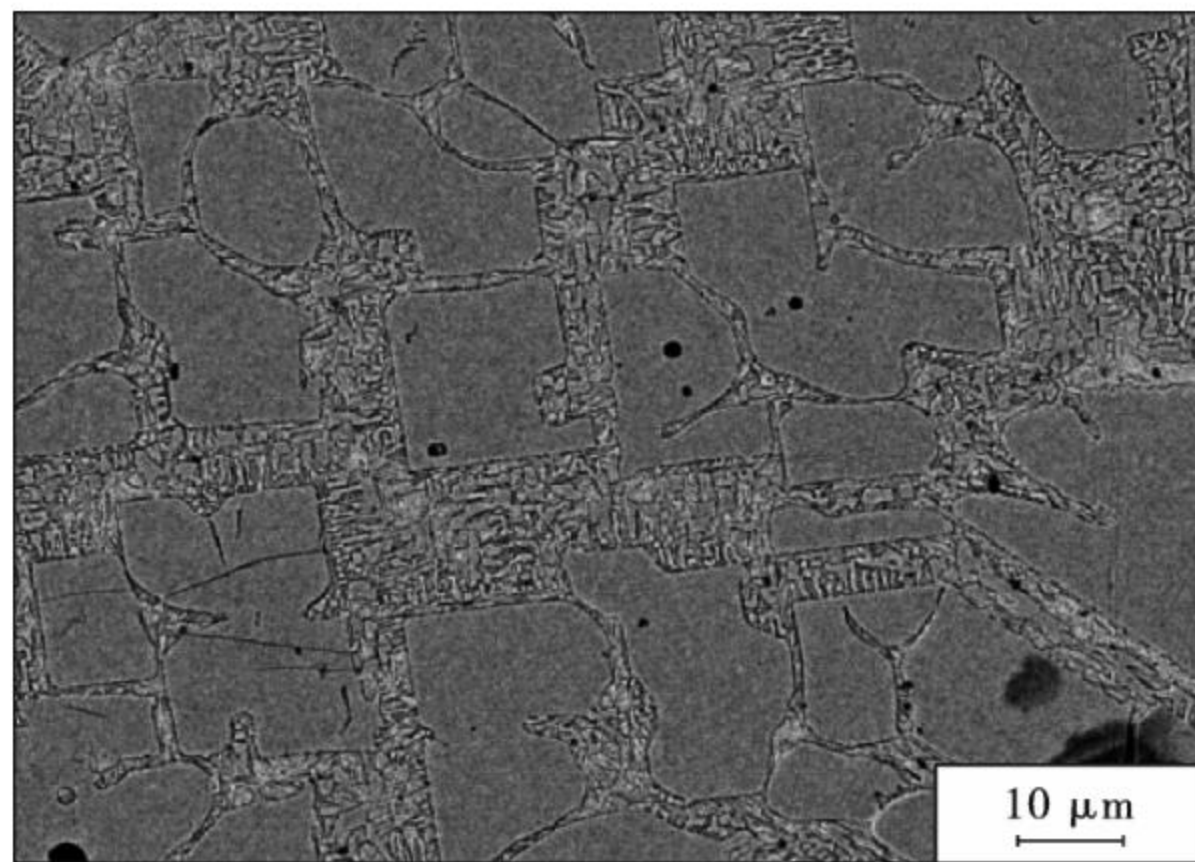
2 结果与分析

2.1 Mo 含量对 Fe-Cr-B 堆焊合金显微组织的影响

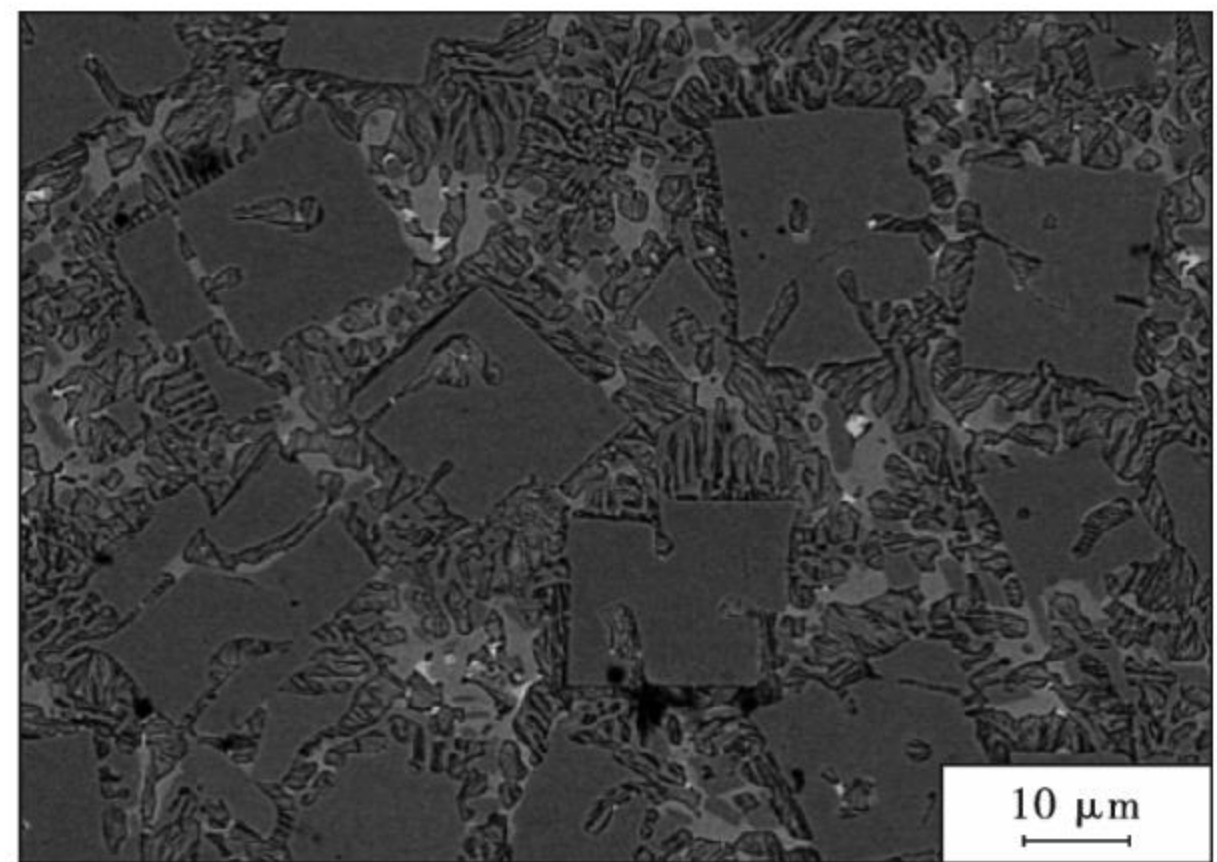
图 1 为不同 Mo 含量条件下 Fe-Cr-B 堆焊合金的背散射电子衍射(Back-Scattered Electron, BSE)显微组织形貌。图 1a 为未添加 Mo 元素的 Fe-Cr-B 堆焊合金显微组织形貌。由图观察可知,堆焊合金中有大量的块状组织,直径约为 10~20 μ m,块状组织间分布着似鱼骨状组织。依据 Fe-B 相图可知,硼含量为 5.0%(质量分数,下同),大于共晶点(3.8%),成分含量点位于过共晶成分合金区域。在 Fe-B 堆焊合金体系中,随着焊接熔池温度降低,堆焊合金液相中首先形成呈方形的 Fe₂B,即初生 Fe₂B 相^[9]。随着焊接熔池温度的进一步降低,初生 Fe₂B 长大时向熔池中排出硼原子。当熔池将至 1 149 $^{\circ}$ C 时,发生共晶反应,形成共晶 Fe₂B 和 γ -Fe 组织。由于堆焊合金中硼含量为 5.0%,B 在 γ -Fe 中的溶解度很低,随着温度的进一步降低,过饱和硼析出,依附共晶 Fe₂B 形成二次硼化物 Fe₂B^[10]。当凝固温度低于 910 $^{\circ}$ C 时, γ -Fe 向 α -Fe 转变。综上所述,过共晶 Fe-B 堆焊合金的组织由初晶 Fe₂B 和共晶 Fe₂B+Fe 组成。当向 Fe-B 合金中添加合金元素 Cr 后,Cr 原

子的半径为 0.185 nm, Fe 原子半径为 0.172 nm, 两者半径接近, 且电负性相差不大, Cr 和 α -Fe 的晶体结构都为体心立方, 两者本质特性相似, 性质更接近, 可形成

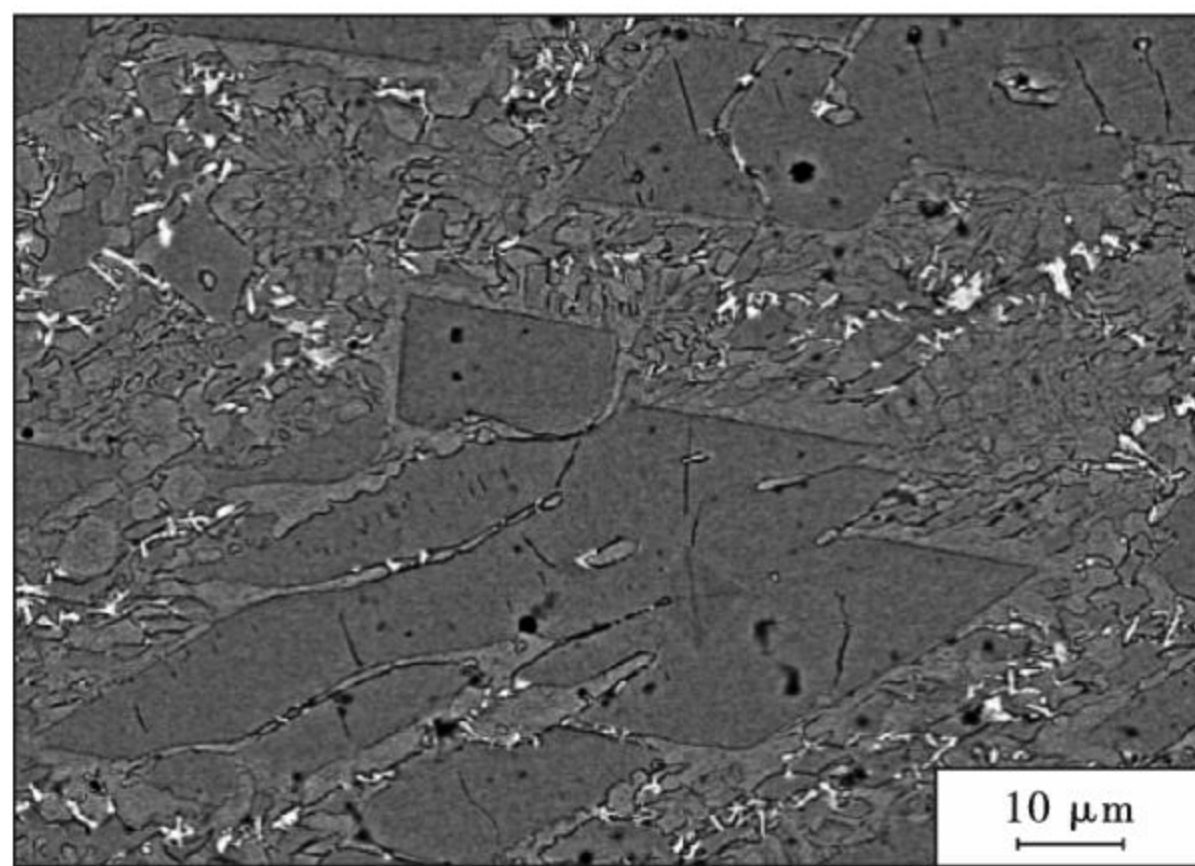
无限固溶体, 故堆焊合金中 Fe_2B 硼化物中的 Fe 元素将被 Cr 部分取代, 形成 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$, 即 M_2B 型硼化物^[11]。



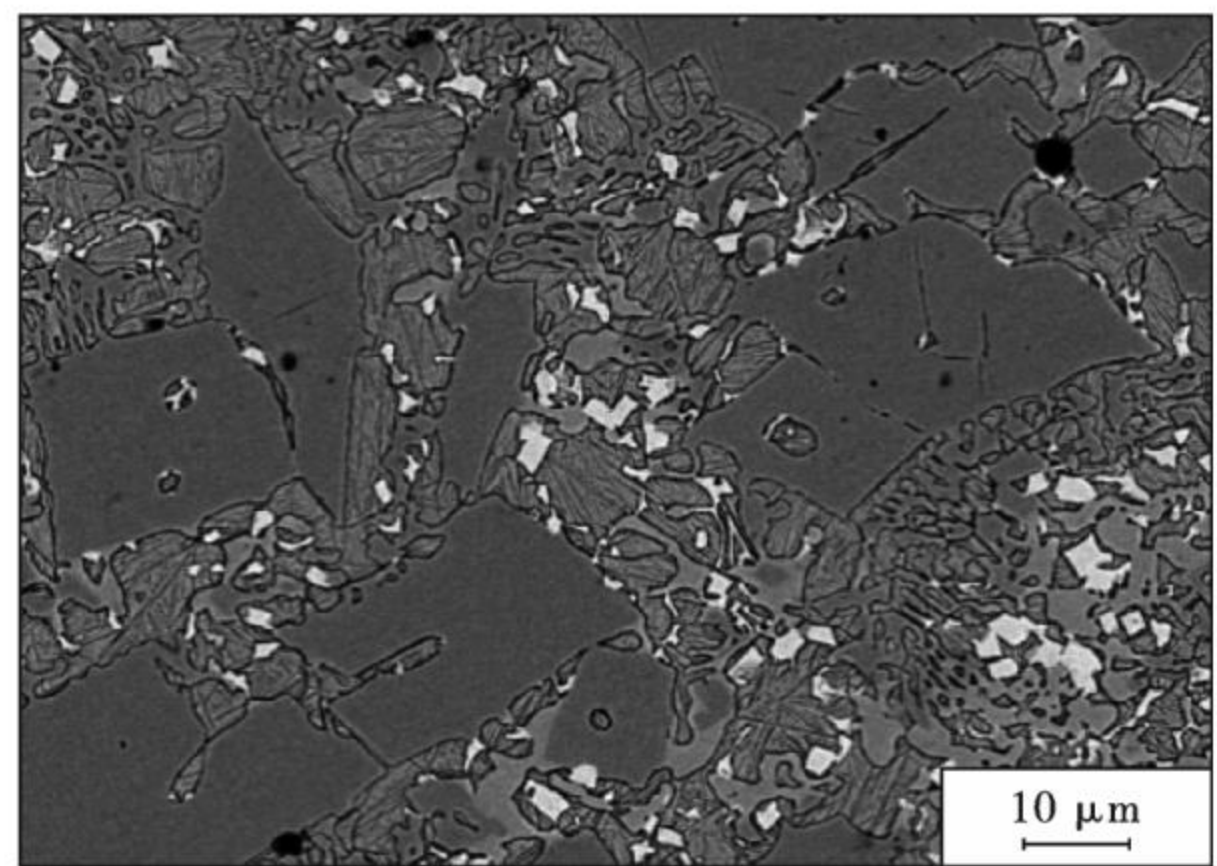
(a) 0 Mo



(b) 2.0% Mo



(c) 4.0% Mo



(d) 8.0% Mo

图 1 不同 Mo 含量 Fe-B-Cr 堆焊合金的 BSE 显微组织形貌

Fig. 1 BSE microstructures of Fe-B-Cr surfacing alloys with different Mo contents

图 1b 为添加 2.0%Mo 的 Fe-Cr-B 堆焊合金的显微组织。由图 1b 可知, 堆焊合金的显微组织主要由初生 M_2B 和共晶 $\text{M}_2\text{B}+(\text{Fe}, \text{Cr})$ 组成。与未添加合金元素 Mo 比较, 堆焊合金组织结构并未发生显著变化。然而, 在共晶组织间析出数量较少的亮白色新相, 呈不规则形状。当 Mo 含量达到 4.0% 时, 堆焊合金仍主要由初生 M_2B 和共晶 $\text{M}_2\text{B}+(\text{Fe}, \text{Cr})$ 组成。由图 1c 观察发现, 随着堆焊合金中 Mo 含量的增加, 当堆焊合金中添加量为 4.0%Mo 时, 分布在共晶组织间的亮白色析出相的数量增多, 无序分布, 呈长条状或不规则状。随着堆焊合金中 Mo 添加量进一步增加至 8.0% 时, 堆焊合金中亮白色析出相的数量、尺寸显著增加, 且析出相形状由不规则状向方形块状转变, 块状亮白色析出相体积分数多于不规则状。

2.2 堆焊合金的物相

不同 Mo 添加量的 Fe-Cr-B 堆焊层的 XRD 分析结果如图 2 所示。

物相分析结果表明, 未添加钼铁粉的堆焊合金由

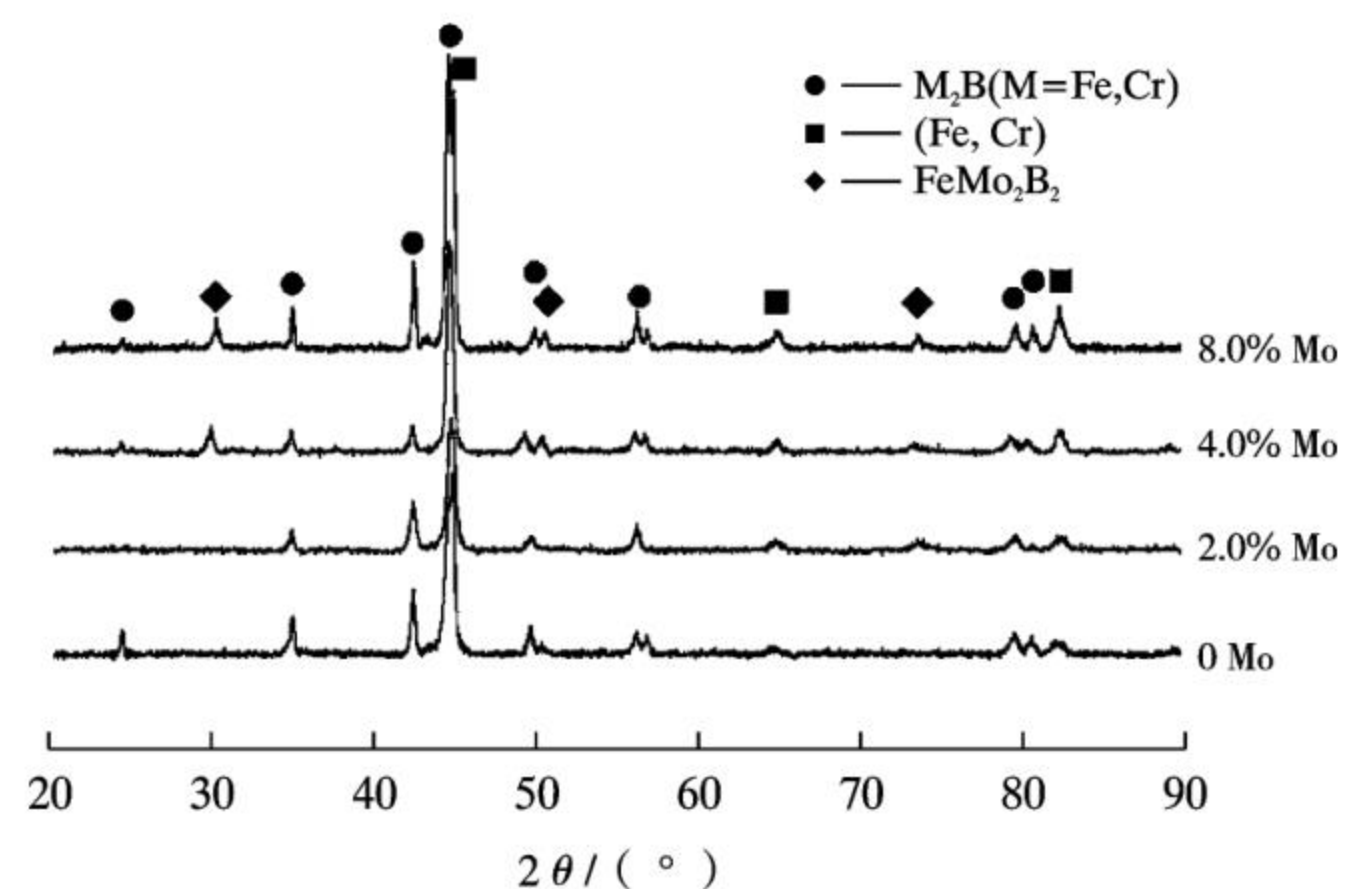


图 2 不同 Mo 添加量堆焊合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of surfacing alloys with different Mo additions

$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$ 和 (Fe, Cr) 两相组成。当堆焊合金中 Mo 的添加量为 2.0% 时, XRD 分析结果中并未发现新的特征衍射峰出现, 表明堆焊合金中没有新相形成。然而, 由图 1b 中可明显观察到有亮白色析出相, 数量较少, 说明该 FeMo_2B_2 的体积分数较低, XRD 检测不到。随着堆焊合金中 Mo 含量进一步增加, 当 Mo 含量为 4.0% 时, 堆焊合金中有新相 FeMo_2B_2 的特征衍射峰出现, 且

随着 Mo 添加量的增加,堆焊合金中 FeMo_2B_2 的衍射峰强度逐渐增加,而初生 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$ 的衍射峰强度并未有明显的变化,证实了图 1 观察结果。随着堆焊合金中 Mo 的增加,亮白色析出相的尺寸、体积分数逐渐增大,其形状由不规则向块状转变。

2.3 堆焊合金的硬度与耐磨性

不同 Mo 添加量的堆焊合金的洛氏硬度和磨粒磨损实验结果如表 2 所示。由表 2 可知,随着合金元素 Mo 的添加,堆焊合金层的洛氏硬度和耐磨性的变化具有明显的规律性,呈逐渐升高的趋势。未添加 Mo 元素的堆焊合金组织主要为初生 M_2B 和共晶 $\text{M}_2\text{B}+(\text{Fe}, \text{Cr})$,洛氏硬度值为 55.7 HRC,磨粒磨损试验后,失重量较大,耐磨性差。随着 Mo 添加量的增加,当 Mo 含量为 4.0% 时,堆焊合金中析出一定数量的 FeMo_2B_2 硼化物陶瓷相,无序分布在初生 M_2B 相之间,洛氏硬度明显升高,达到 62.5 HRC,磨损失重量呈减小的趋势,耐磨性较未添加 Mo 提高了约 15%。随着 Mo 添加量的进一步增加,当 Mo 为 8.0% 时,堆焊合金中析出的 FeMo_2B_2 硼化物体积分数、尺寸相应增加,无规则的分布在初生 M_2B 相之间,堆焊合金的洛氏硬度明显升高,达到 64.5 HRC,较未添加 Mo 试样的耐磨性提高了约 1.2 倍。

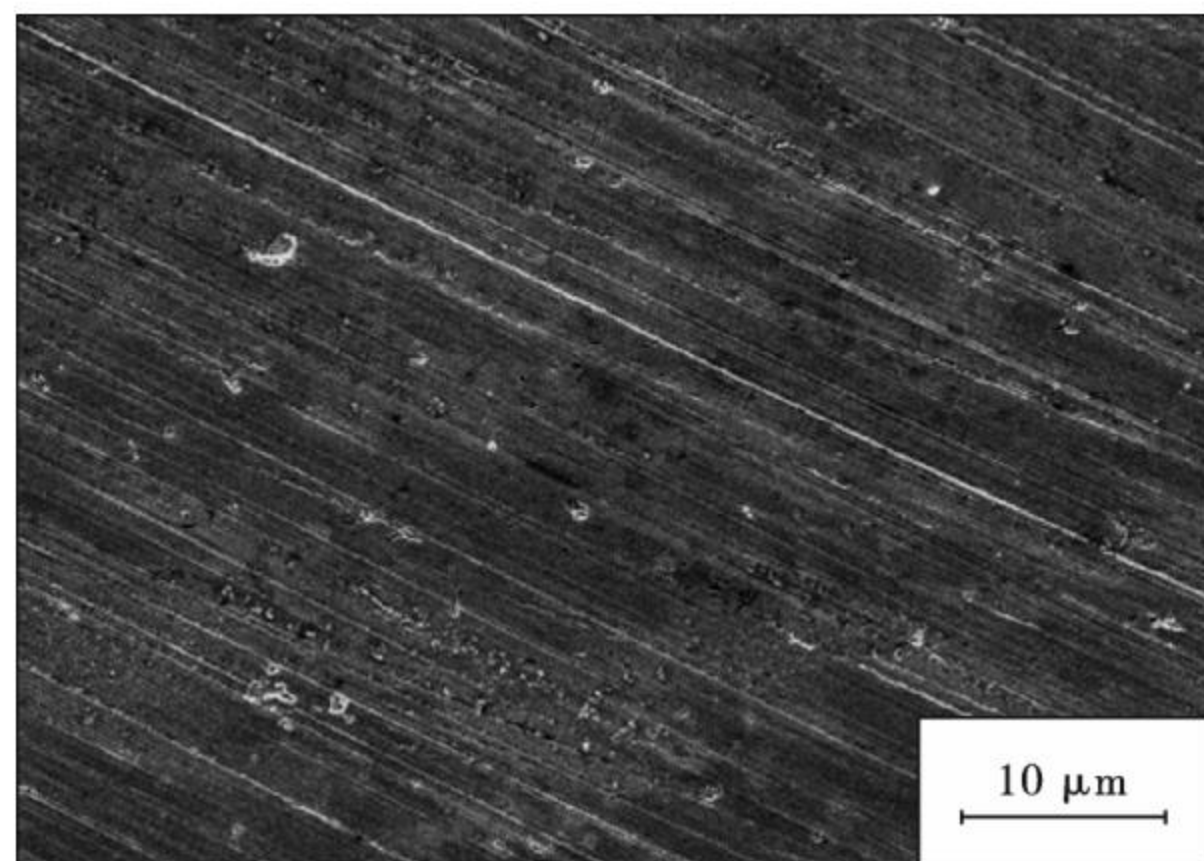
表 2 堆焊合金平均洛氏硬度与耐磨性

Table 2 Average Rockwell hardness and wear resistance of surfacing alloys

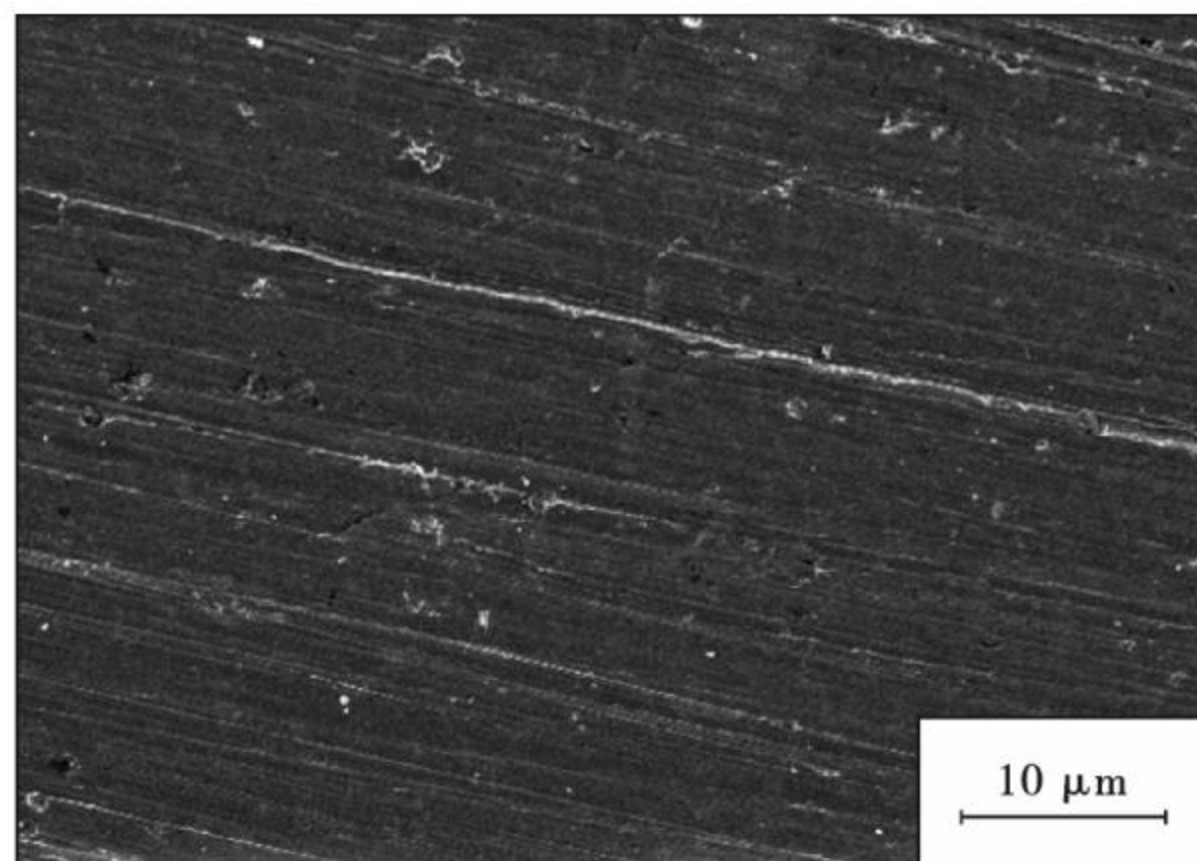
Mo 添加量	0	2%	4%	8%
洛氏硬度/HRC	55.7	58.0	62.5	64.5
磨损失重量 W/g	0.061 1	0.036 3	0.036 1	0.027 2
耐磨性 $\varepsilon/\text{g}^{-1}$	16.37	27.54	27.70	36.76

综上所述,Mo 对初生 Fe_2B 的组织形貌影响不明显,堆焊合金中仍有大量的棒状 M_2B 硼化物硬质相,Mo 的加入促堆焊合金中形成具有硬度高、耐磨性优异的 FeMo_2B_2 ^[12],析出相无序、弥散地分布在初生 Fe_2B 相之间。初生 M_2B 、共晶组织和 FeMo_2B_2 协同作用,相互保护,使得堆焊合金材料的耐磨性和硬度得以提高。Mo 含量越高,形成的 FeMo_2B_2 体积分数越大,堆焊合金的硬度越高,降低磨损量。

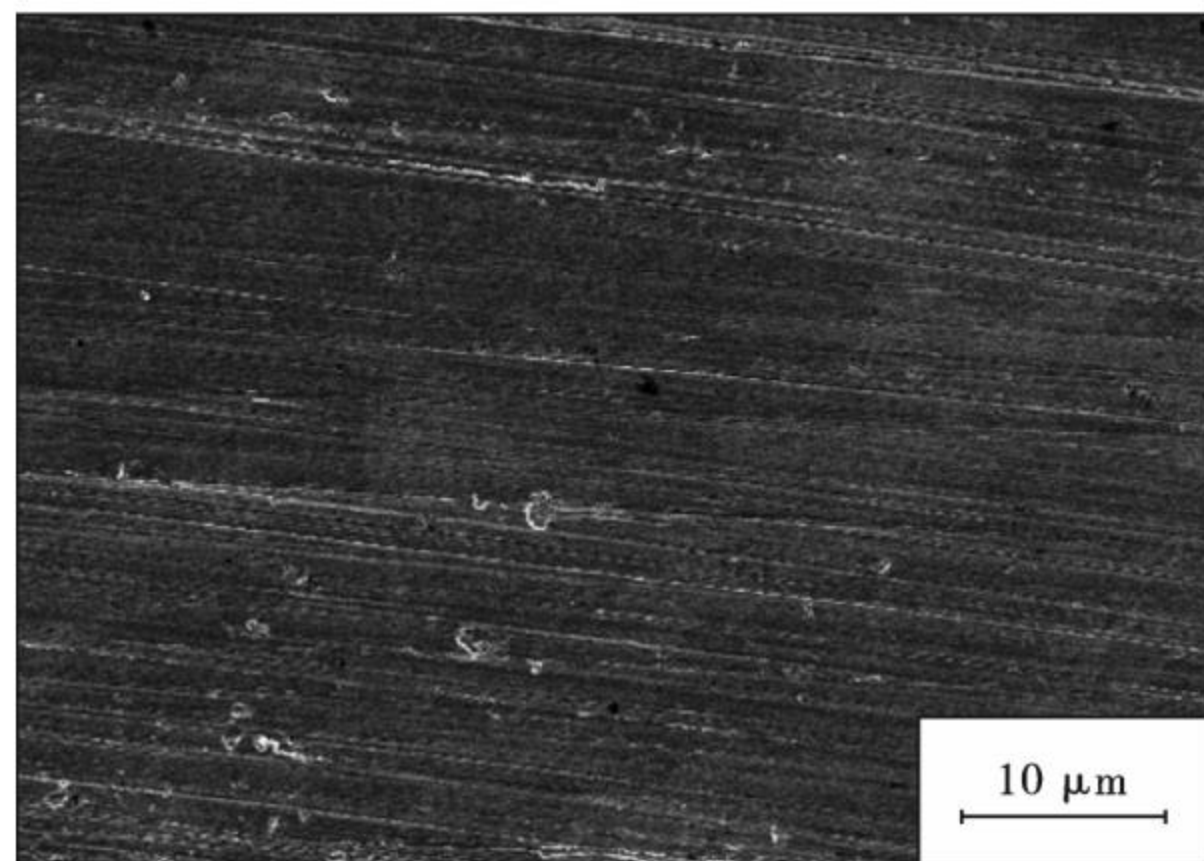
图 3 为不同 Fe-5B-10Cr-xMo 堆焊合金磨损试验后的扫描电镜形貌。由图 3 可以看出,不同 Mo 添加量的 Fe-10Cr-5B 系堆焊合金磨损后,试样磨损表面有不同深度的犁沟和剥落坑出现。与未添加合金元素 Mo 的试样比较,随着 Mo 添加量的增加,磨损表面的犁沟深度逐渐变浅、宽度变窄。



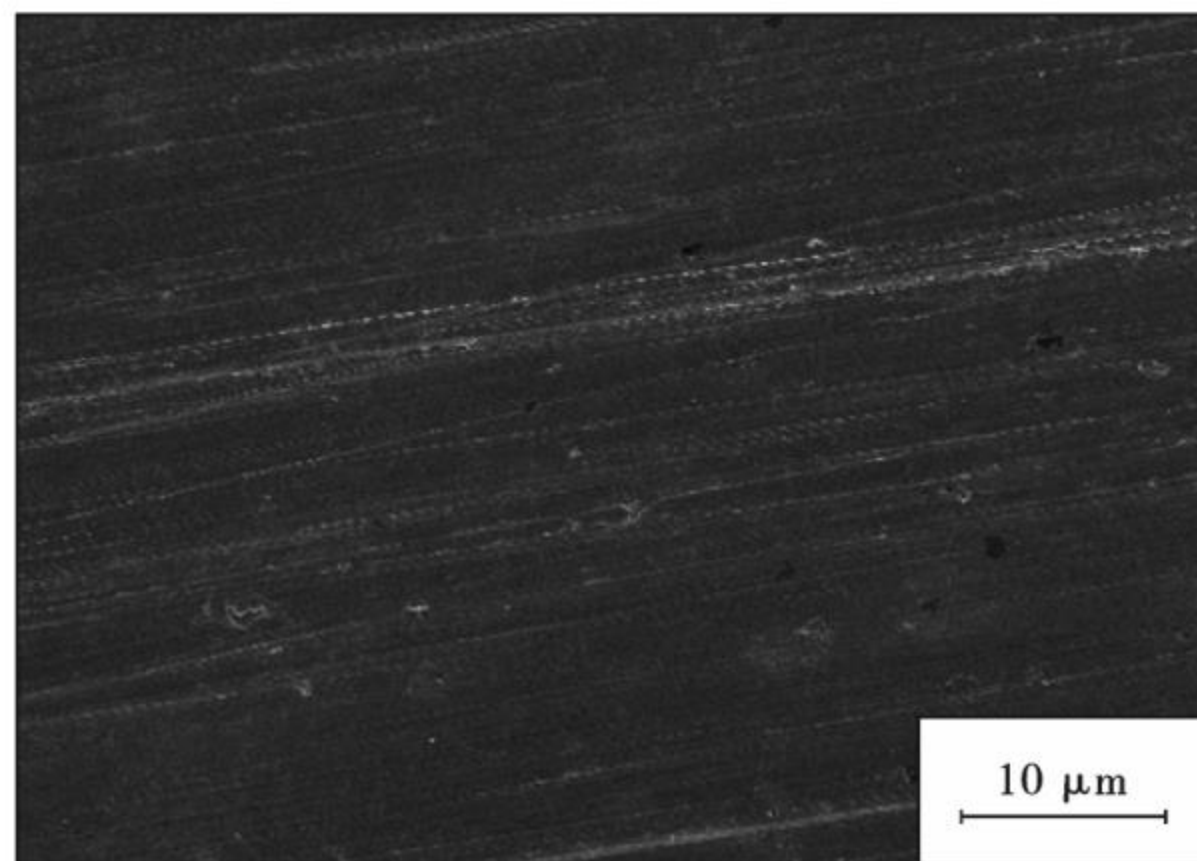
(a) 0 Mo



(b) 2.0% Mo



(c) 4.0% Mo



(d) 8.0% Mo

图 3 耐磨堆焊合金材料的磨损 SEM 形貌

Fig. 3 SEM wear morphology of wear-resistant surfacing alloy materials

当未添加 Mo 时,堆焊合金中虽没有含 Mo 的耐磨硬质相形成,但堆焊合金中初生 M_2B 和共晶 M_2B +基体协同作用,能够一定程度抵抗磨粒的压入和磨削,磨损后试样表面出现数量较多的犁沟,并有一定数量的剥落凹坑,其磨损方式为微观切削+断裂磨损。当堆焊合金中 Mo 的含量为 2.0%和 4.0%时,堆焊合金磨损表面犁沟深度变浅、变窄,但仍有一定数量的剥落凹坑出现。堆焊合金材料的磨损方式没有发生改变,仍为微观切削+断裂磨损方式。当 Mo 的添加量达到 8.0%时,堆焊合金中析出大量的 $FeMo_2B_2$,初生 M_2B 、共晶 M_2B 和 $FeMo_2B_2$ 耐磨硬质相共同作用,有效抵抗磨料的压入和磨削,磨损表面的犁沟深度较小、压痕较浅、数量少,说明堆焊合金材料的耐磨性好。

3 结 论

(1) Fe-10Cr-5B-xMo ($x=0, 2\%, 4\%, 8\%$, 质量分数,下同)堆焊合金主要由初生 M_2B 、共晶 M_2B +(Fe, Cr)和 $FeMo_2B_2$ 组成。随着 Mo 添加量的增加,堆焊合金中 $FeMo_2B_2$ 的体积分数、尺寸增加,并分布在初生 M_2B 相之间,与共晶组织交织存在。

(2) 未添加合金元素 Mo 堆焊合金的洛氏硬度为 55.7 HRC,随着 Mo 添加量的增加,堆焊合金的硬度呈增加的趋势,当 Mo 的添加含量为 8.0%时,洛氏硬度为 64.5 HRC,较未添加 Mo 的提高约 15%。

(3) 随着 Mo 添加量的增加,堆焊合金中 $FeMo_2B_2$ 硬质相析出,其体积分数增加,堆焊层的耐磨性逐渐升高。当 Mo 添加量为 8.0%时,堆焊合金中析出数量较多的、呈块状的 $FeMo_2B_2$ 硬质相,且无序地分布在初生相之间,其耐磨性较未添加 Mo 的堆焊合金提高约 1.2 倍。

[参 考 文 献]

- [1] 龚建勋,李丹肖,逸 锋,等. Fe-Cr-B-C 堆焊合金的显微组织及耐磨性[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(33): 139-144.
GONG J X, LI D X, YI F, et al. Microstructure and wear resistance of Fe-Cr-B-C surfacing alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(33): 139-144.
- [2] 汪圣林,崔 丽,贺定勇,等. 亚共晶 Fe-Cr-B-C 系堆焊合金的组织及耐磨性[J]. 热加工工艺, 2016, 45(1): 30-33.
WANG S L, CUI L, HE D Y, et al. Microstructure and wear resistance of hypoeutectic Fe-Cr-B-C surfacing alloys [J]. Hot Working Technology, 2016, 45(1): 30-33.
- [3] MA S Q, XING J D, FU H G, et al. Interfacial morphology and corrosion resistance of Fe-B cast steel containing chromium and nickel in liquid zinc[J]. Corros Sci, 2011, 53: 2 826.
- [4] ZHOU C, XING J, XIAO B, et al. First principles study on the structural properties and electronic structure of X_2B ($X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo$ and W) compounds[J]. Comput Mater Sci, 2009, 44:1 056-1 064.
- [5] WEI X, CHEN Z G, ZHONG J, et al. Effect of alloying elements on mechanical, electronic and magnetic properties of Fe_2B by first principles investigations [J]. Comput Mater Sci, 2018, 147: 322.
- [6] 龚铁夫,宋述鹏,刘俊男,等. Mn 掺杂 Fe_2B 晶体结构、力学性能及电子结构的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2021, 38(2): 157-164.
GONG T F, SONG S P, LIU J N, et al. First-principles studies on crystal structure, mechanical properties and electronic structure of Mn-doped Fe_2B [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2021, 38(2): 157-164.
- [7] HUANG Z F, XING J D, GUO C. Improving fracture toughness and hardness of Fe_2B of in high boron white cast iron by chromium addition[J]. Materials and Design, 2010, 31: 3 084-3 089.
- [8] JIAN Y X, HUANG Z F, XING J D, et al. Effects of Mn addition on the two body abrasive wear behavior of Fe-3.0%B alloy[J]. Tribol Int, 2016, 103: 243.
- [9] ZHUANG M H, LI M, WANG J, et al. Study on Composition, Microstructure and Wear Behavior of Fe-B-C Wear-Resistant Surfacing Alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(12): 6 182-6 192.
- [10] 周 焯,王国红,贺定勇,等. 铬含量对 Fe-Cr-B 堆焊合金显微组织及耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 88-92.
ZHOU Y, WANG G H, HE D Y, et al. Effect of chromium content on microstructure and wear resistance of Fe-Cr-B surfacing alloy [J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 88-92.
- [11] JIAN Y X, HUANG Z F, XING J D. Effects of chromium additions on the three-body abrasive wear behavior of Fe-3.0 wt% B alloy[J]. Wear, 2016, 101:331-339.
- [12] 王洪权. Mo-Cr-B-Fe 系堆焊合金组织与性能的研究[D]. 济南:山东大学, 2016.
WANG H Q. Study on the Microstructure and Properties of Mo-Cr-B-Fe Surfacing Alloys[D]. Jinan: Shandong University, 2016.