复合材料学报 第17卷 第1期 2月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 17 No. 1 February 2000

文章编号: 1000-3851(2000)01-0071-05

液态反应生成Fe-VC表面复合材料的组织与耐磨性能

王一三 张欣苑 黄 文 李凤春
(四川联合大学 金属材料系, 成都 610065)

摘 要: 采用液态表面反应技术, 在铸钢件上原位生成厚度为3～4 mm的Fe-VC表面复合材料, 用光学显微镜、SEM和XRD研究了该表面复合材料的显微组织和物相结构, 用电子探针分析了表面复合材料中合金元素的分布, 在重载干摩擦磨损条件下, Fe-VC表面复合材料显示了良好的耐磨性能。

关键词: 液态反应; 原位生成; Fe-VC表面复合材料; 干滑动磨损
中图分类号: TB331 **文献标识码**: A

STRUCTURE AND WEAR-RESISTANCE OF Fe-VC SURFACE COMPOSITE PRODUCED BY LIQUID REACTIONS

WANG Yi-san ZHANG Xin-yuan HUANG Wen LI Feng-chun
(Sichuan Union University, Metal Materials Department, Chengdu 610065, China)

Abstract: Using liquid surface reaction technique, Fe-VC surface composites with thickness of 3～4 mm were produced on casting steel. The microstructure and phase of Fe-VC surface composite were studied by light microscope, SEM and XRD. The distribution of alloy elements in this surface composite was analysed by Electron probe with wave-spectrum. Under condition of dry sliding with heavy loads, Fe-VC surface composite holds great wear-resistance.

Key words: liquid reaction; in-situ generation; Fe-VC surface composite; dry sliding wear

目前, 原位反应生成法制备铁基复合材料受到重视, 原位反应生成法是通过加入增强相形成元素或引入反应气体在液态金属内部发生反应, 生成细小的硬质增强相, 如TiC、WC、Cr_3C_2、VC等, 并控制工艺参数获得所需增强相含量和分布来制备复合材料。原位反应生成法的特点是减少了制备复合材料的生产步骤, 增强相与母体合金的界面纯净, 无吸附气体和氧化膜, 二者的相容性好, 结合牢固等。此外, 此法还易于与其它成型技术结合起来直接生产耐磨铸件, 具有广泛的应用前景, 国内外学者正在加紧研究[1～6]。但是他们的研究主要是Fe-TiC整体复合材料, 是先在金属液中反应生成TiC, 再浇铸成形。关于VC增强铁基复合材料, 还很少有人研究, 至今只有Beeley及其合作者报道了通过先后加入或同时加入Nb和V到钢液中, 反应生成NbC和VC颗粒增强铁基复合材料, 由于NbC和VC颗粒会使钢液流动性下降, 因而增强相的体积分数只有14 vol%[7]。Beeley等所制备的也是整体铁基复合材料。实际上, 对于大多数耐磨零件, 只有某些特定的表面才会受到严重磨损, 当磨损达到一定程度, 会因尺寸精度不足, 影响机器的正常运转而使零件报废。因此, 对这些零件而言, 只要表面耐磨就行了, 没有必要采用整体复合材料。基于这种认识, 本文作者在金属涂覆铸造的基础上, 开发出一种液态金属表面反应技术, 即将含反应元素的特殊材料涂覆在铸型上, 浇注时与高温金属液反应, 在铸件的特定表面上原位生成含有大量增强相颗粒的表面复合材料。运用这种技术, 在铸钢件上生成了厚度为3～4 mm的Fe-VC表面复合材料, 本文中将探讨该表面复合材料的组织和耐磨性。

收稿日期: 1998-07-11; 收修改稿日期: 1998-10-26
作者介绍: 王一三(1994), 男, 硕士, 教授, 研究方向为铁基表面复合材料.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验方法

首先需配制涂覆渗剂, 考虑到浇注时它应与高温钢水反应, 在表面层中析出高硬度V 的碳化物颗粒及其它合金碳化物。同时, 它应使表面层钢液合金化, 凝固冷却后获得强韧的马氏体基体, 牢固地粘结和支撑表面层内的增强相。因此, 涂覆渗剂中应含有V、Cr、Ni、Si、C 等元素, 其成分如表 1 所示。

表 1 涂覆渗剂成分

Table 1 Composition of coating materials

Element	Cr	V	Ni	Si	C	Fe
Content/wt%	25.0	10.0	9.0	8.5	3.8	余量

其中含 Si 量较高是为了部分抵消Cr 和V 的反石墨化作用, 生成少量具有自润滑作用的石墨相, 李志华[8]和我们的前期工作[9]都证实了这对防止重载干滑动摩擦时的严重粘着磨损, 提高耐磨性是非常有效的。此外, 高 Si 含量也有利于提高基体的淬透性和马氏体的硬度。为防止合金元素氧化, 渗剂中加入 3 wt% 硼砂作熔剂, 混合后加入 7 wt% 水玻璃调成膏状涂在铸型侧壁, 涂覆层厚度为 1.5 mm。铸型用 PVA (聚乙烯醇) 水泥砂做成。在 30 kg 碱性炉衬中频感应炉中熔炼 45# 钢, 其成分见表 2, 充分脱氧后升温到 1650℃出炉, 浇入经 160℃预热 6 小时的铸型。

表 2 45# 钢成分

Table 2 Composition of 45# steel

Element	C	Si	Mn	P	S
Content/wt%	0.43～0.47	0.56～0.64	0.74～0.78	< 0.02	< 0.02

试样凝固冷却后用砂轮切割机切取金相试样。用光学显微镜和 SEM 观察表面复合材料的组织。表面复合材料由表及里分为五个层区, 用电子探针能谱仪分析各层区的成分。用电子探针波谱仪分析表面复合材料中C 和V 的分布, 用 XRD 分析表面复合材料的物相结构。干滑动摩擦磨损试验设备为 MM 200 型磨损试验机, 上试样尺寸为 17 mm ×10 mm ×10 mm, 分别取自铁基表面复合材料和母体 45# 钢, 后者经过淬火作为对比试样。对磨环尺寸为 Φ50×10 mm, 材料为 GCr15 钢, 在淬火态下使用, 其硬度为 HRC55。参照已有的资料磨损实验所加载荷确定为 196 N 和 392 N。对磨环的转速为 400 r/min, 磨损行程为 2000 m。材料的磨损情况用磨损体积来衡量。通过读数显微镜测出磨痕的平均宽度, 按下式[10]计算磨损体积(mm^3):

$$\Delta V = B\left[r^2\sin^{-1}\left(\frac{b}{2r}\right) - \frac{b}{2}\left(r^2 - \frac{b^2}{4}\right)^{1/2}\right] \approx \frac{Bb^3}{12r} \quad (1)$$

式中: B —对磨环厚度(mm), b—磨痕宽度(mm), r—对磨环外圆半径(mm)。

材料的耐磨性用相对耐磨性 β 来表示

$$\beta = \frac{\text{对比试样(淬火 45\# 钢) 的磨损体积损失}}{\text{表面复合材料试样的磨损体积损失}} \quad (2)$$

2 实验结果及分析

2.1 合金元素的分布

用电子探针能谱仪对表面复合层由表及里的五个不同区域作成分分析, 根据分析结果作出合金元素浓度分布, 如图 1 所示。从中可看到各种合金元素在表面复合层中均呈梯度分布; 即随着离外表面距离的增加, 合金元素的浓度逐渐减小, 直至母体水平。本项实验因涂覆层较薄(仅为 1.5 mm), 钢水温度较高, 涂覆层被全部熔化和稀释, 其稀释的程度由金属液的液态保持时间所决定; 液态保持时间愈长, 扩散稀释就愈充分。在 0～1.0 mm 的外层区, 凝固是由外向里顺序进行的, 外表面最早凝固, 因而被稀释的程度最小, 愈向里凝固得愈晚, 液态保持时间愈长, 被稀释的程度就越大, 因而在该层区的表层和里层出现较大的浓度梯度。在 2.6～3.4 mm 的内层区, 由于含有合金元素的金属液的液相线较母材 45# 钢低得多, 因而其凝固是从复合层与母材 45# 钢的结合处开始的, 按由里向外的顺序进行; 即 3.4 mm 处首先凝固, 因液态保持时间短, 接受扩散来的合金元素有限, 其成分非常接近 45# 钢水平。由里向外, 液态保持时间逐渐增加, 扩散距离逐渐缩短, 接受的合金元素顺序增多, 因而在该层区也产生了较

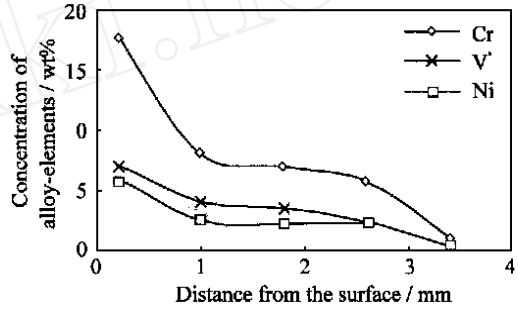
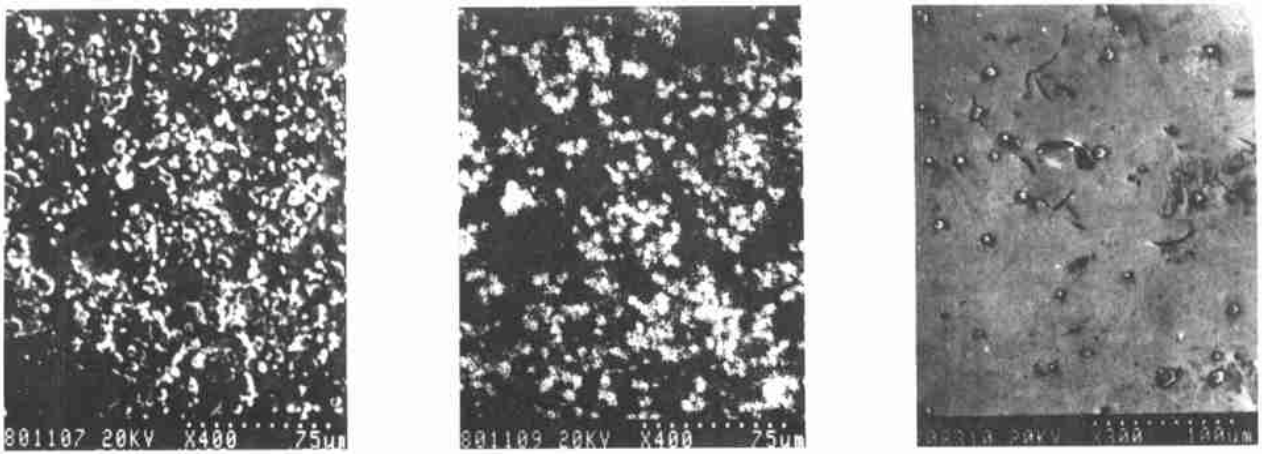


图 1 表面复合材料层合金元素浓度分布图

Fig. 1 Concentration distribution of alloy-elements in surface composite

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

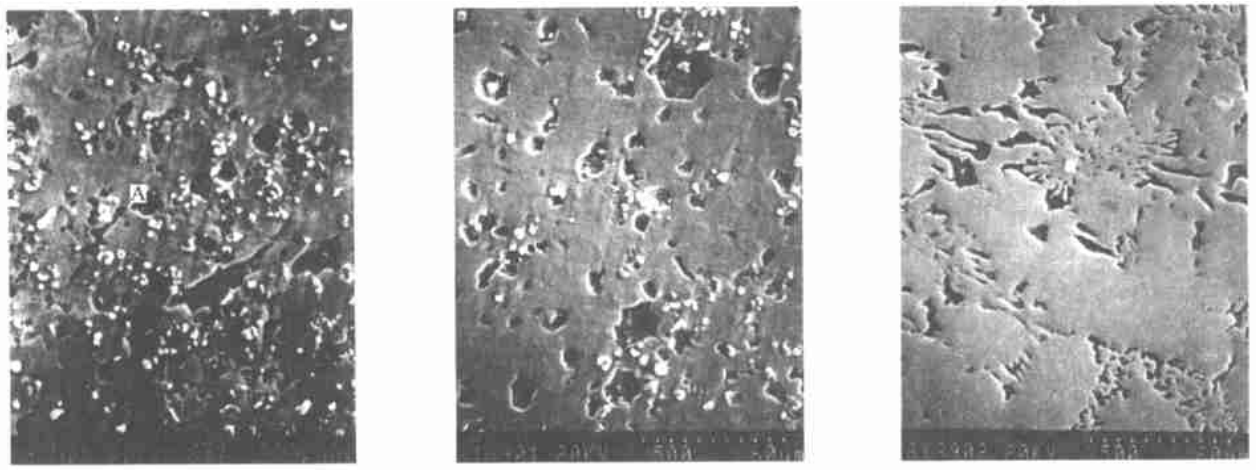
大的浓度梯度。因为表面复合层的凝固是由外层区



(a) SEM micrograph of sub-surface layer (b) Surface-scanning pattern of V by wave-spectrum (c) VC and graphite in surface composite

图 2 表面复合材料的显微组织

Fig. 2 Microstructure of surface composite



(a) 0.1 mm from outside (b) 1.2 mm from outside (c) 2.8 mm from outside

图 3 腐蚀试样三个层区的显微组织

Fig. 3 Microstructure of three-layer zones in etched sample

的外表面和内层区的交界面两边开始, 同时向位于 1.0～2.6 mm 的中层区推进, 使此区域最后凝固, 因而其液态保持时间最长, 扩散均匀化最充分。同时, 由于内层区已经凝固, 阻碍了中层区合金元素的稀释, 使该层区合金元素的浓度梯度趋于平缓, 这就使整个表面复合材料中合金元素浓度分布曲线具有两头陡中间平缓的特征。

2.2 组织结构

图 2(a) 为未腐蚀试样的亚表面层(离外表面 0.1 mm)的 SEM 形貌, 从中可看到大量白色圆点, 其直径为 3～5 μm。V 的波谱面扫描图 2(b) 表明: 这些细小的白色圆点是V 的碳化物。图 2(c) 为离外表 0.5 mm 处的 SEM 形貌, 可看到VC 和片状石墨的同时存在。生成石墨相的原因是: 含有较高 Si 和 C 量的涂覆材料与高温钢水接触后很快熔化, 但表面层钢液保持液态时间很短, 扩散均匀化很不充分, 造成一种瞬时孕育效果, 使表面层中容易生成石墨核心, 从而在较高 Cr、V 浓度条件下, 仍会生成石墨。图 3(a) 为经过热腐蚀的试样离外表面 0.1 mm 处(位于图 1 的外层区) 的 SEM 形貌, 可清晰看到大量白色VC 颗粒和黑色块状物, 图中A 点的微区成分分析表明, 这些黑色块状物是 $(Fe,Cr)_7C_3$。图 3(b) 为离外表面 1.2 mm 处(位于图 1 的中层区) 的 SEM 形貌, 可看到, 随着离外表面距离的增加, VC 和 $(Fe,Cr)_7C_3$ 的数量逐渐减少。图 3(c) 为离外表面 2.8 mm 处(位于图 1 的内层区) 的 SEM 形貌; 这里

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

VC 已经很少, Cr 的碳化物的形态已变为菊花状和断续网状。

图 4 是表面复合材料亚表面层(离外表面 0.1 mm)的 XRD 谱线, 它进一步证实表面复合材料中含有 VC 和 $(Fe,Cr)_7C_3$, 而其基体则为马氏体。

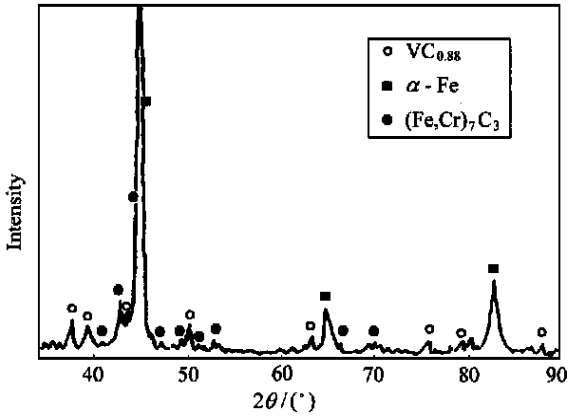


图 4 表面复合材料的 XRD 谱线图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of surface composite

2.3 VC 的形成机理

V 是极活泼的合金元素, 它与 C 的亲和力大于 Cr, 容易与铁合金液中的 C 化合而形成稳定的碳化物, 在 Fe-V-C 合金中, 形成的是晶体结构和 VC 相同, 而分子式相当于 V_4C_3 的碳不饱和的具有空位的一种碳化物。[C]和[V]反应的化学式及相应的自由能变化为

$$[V] + [C] \longrightarrow VC(S)$$

$$-\Delta G^\circ = -102666.8 + 94.12T\ (J/mol)$$ [11]

当铁合金液的温度为 1600℃时, $\Delta G^\circ = -73619.9$ J/mol, 远远小于零, 因此从热力学上看, 在高温铁合金液中, 此项反应能够进行。从动力学角度看, 提高铁合金液中[V]和[C]的浓度, 有利于 VC(S)的析出, 反应的限制环节是[V]和[C]原子的扩散。因为[V]原子扩散速度较慢, 而且表面层液态保持时间很短, 所以反应生成的 VC 不易长大而呈细小的颗粒弥散分布。

2.4 硬度和耐磨性

Fe-VC 表面复合材料的铸态硬度为 HRC57, 这是因为该表面复合材料含有大量 VC 和 $(Fe,Cr)_7C_3$, 其基体组织是马氏体, 表 3 为 Fe-VC 表面复合材料与淬火 45# 钢在两种不同载荷下的磨损体积损失, 按照公式(2)计算出它们的相对耐磨性 β, 做出图 5 所示的直方图, 从中可看到, 在 196N 载荷下, Fe-VC 表面复合材料的耐磨性是淬火 45# 钢的 2.3 倍。在 392N 载荷下, 其耐磨性是淬火 45# 钢的 7.5 倍。

表 3 表面复合材料与淬火 45# 钢的磨损体积

Table 3 Wear volume of surface composite and quenched 45# steel

Materials	Hardness/HRC	Wear volume under various load/mm³	
		196 N	392 N
Quenched 45# steel	46	5.683	30.505
Fe-VC surface composite	57	2.065	4.043

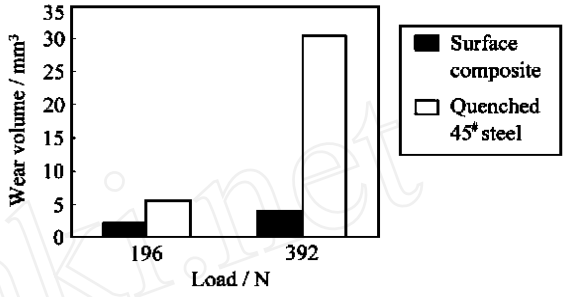
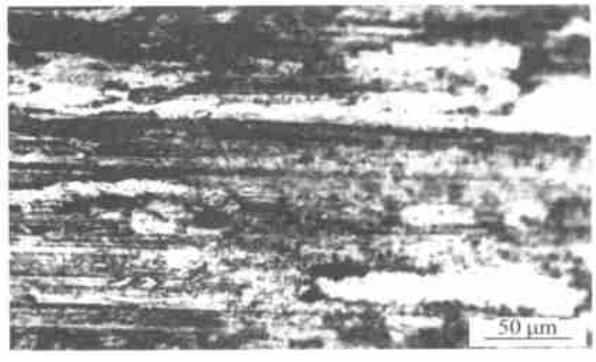
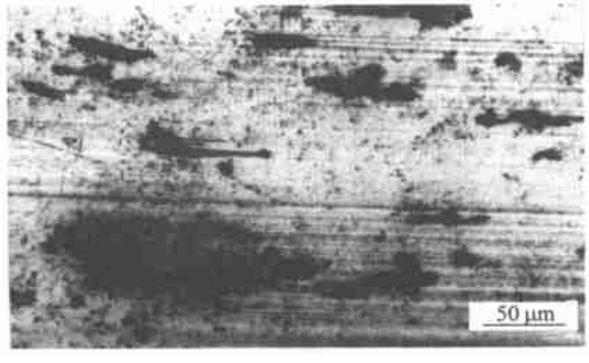


图 5 表面复合材料与淬火 45# 钢的相对耐磨性比较图

Fig. 5 Comparison of wear-resistance of surface composite and quenched 45# steel



(a) wear trail of quenched 45# steel



(b) wear trail of surface composite

图 6 磨痕形貌图(载荷 392 N)

Fig. 6 Photomicrographs of wear trails (392 N)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在重载干滑动磨损条件下, Fe-VC 表面复合材料显示了很好的耐磨性能, 其原因是因为该表面复合材料增强相是具有很高硬度的细小圆球状VC 颗粒及条块状$(Fe,Cr)_7C_3$。在磨损初期, 当基体被磨损一定量后, 这些硬质增强相就凸出在基面上, 承受并传递载荷, 抵抗磨粒磨损, 保护基体材料, 同时表面复合材料中的石墨相是硬度极低的相, 在摩擦磨损过程中, 受载荷作用极易被压溃, 在摩擦面铺展开, 形成一层润滑膜, 阻止两个摩擦表面的直接接触, 从而大大减小发生粘着磨损的可能性。图 6(a) 为淬火 45# 钢在 392N 载荷下的磨痕形貌, 从中可看到严重粘着磨损所产生的坑和槽。图 6(b) 为 Fe-VC 表面复合材料在同等载荷下的磨痕形貌, 从中可看到压溃变形的石墨, 没有粘着磨损的痕迹, 证明了在重载干滑动磨损条件下, Fe-VC 表面复合材料中的石墨相对防止粘着磨损是非常有效的。

3 结 论

采用液态表面反应技术, 在铸钢件表面原位生成厚度为 3～4 mm、含有细小球状VC 颗粒、条块状$(Fe,Cr)_7C_3$ 和颗粒状石墨的 Fe-VC 表面复合材料, 其铸态硬度为 HRC57, 基体是马氏体。该表面复合材料层, 由表及里合金元素呈梯度分布, 逐渐过渡到母体水平。在重载干滑动磨损条件下, Fe-VC 表面复合材料具有很高的耐磨性能: 在 196 N 和 392 N 载荷下, 其耐磨性分别是淬火 45# 钢的 2.3 倍和 7.5 倍。

参 考 文 献

[1] Chrysanthou A, Davies N W, Li J. Reaction synthesis of carbide-reinforced cast iron [J]. *J Mater Sci Lett*, 1996, 15: 473～474.

[2] Raghunath C, Bhat M S, Rohatgi P K. In situ technique for synthesizing Fe-TiC composites [J]. *Scripta Metall et Mater*, 1995, 32(4): 577～582.

[3] Terry B S, Chinyamakobvu O S. In situ production of Fe-TiC composites by reactions in liquid iron alloy [J]. *J Mater Sci Lett*, 1991, 10: 628～629.

[4] Lin Y, Zee R H, Chin B A. Novel 3-D TiC reinforced TiAl and alpha titanium alloys [J]. *Metall Trans A*, 1991, 22: 859～862.

[5] 惠希东, 王执福, 孙本茂. 颗粒 TiC 增强铸造 Fe-Cr-Ni 基复合材料的制备和显微组织[J]. 铸造, 1996(11): 4～7.

[6] 朱正吼, 陈其善. 用型内悬浮法制取金属基颗粒复合材料[J]. 热加工工艺, 1995(3): 29～30.

[7] Tittagala S R, Beeley P R, Branley A N. Wear test for hot-working die steels [J]. *Met Technol*, 1983, 10: 257～261.

[8] 李志华. 点状石墨高铬合金铸铁颚板[J]. 现代铸铁, 1988(1): 46～50.

[9] 王一三, 黄 文. 钢件表面特殊多相复合层的研究[J]. 热加工工艺, 1998(2): 13～15.

[10] 高彩桥. 摩擦金属学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987.

[11] 吴长春. 冶金热力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net