

锆在高铬铸铁堆焊层中的存在状态

田大标

(北京中煤大田耐磨材料有限公司 北京 100096)

摘 要: 通过在药芯焊丝中添加锆元素来制备含锆高铬铸铁堆焊层,用扫描电镜及 EDS 对高铬铸铁堆焊层中锆元素的存在状态进行观察分析,且对含锆和不含锆材料的宏观硬度及耐磨性进行测定。结果表明,锆在高铬铸铁堆焊层中全部是以碳化锆的形式存在的。碳化锆的数量与含锆量有关。铬及铁元素不进入碳化锆颗粒,锆元素也不进入碳化铬及基体。堆焊层的硬度及耐磨性试验证明,加入锆元素后材料的宏观硬度有所提高,但其耐磨性有所降低。

关键词: 锆; 高铬铸铁; 堆焊层

中图分类号: TG143.7

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)04-0051-04

The Status of Zr in the High Cr Cast Iron Hardfacing Layer

TIAN Da-biao

(Beijing Zhongmei Datian Wear Resistant material Ltd. Co., Beijing 100096)

Abstract: The status of Zr element and the amount of ZrC in high Cr cast iron hardfacing layer with the content of Zr varied were analyzed by using SEM and EDS. The wearing resistance, hardness in layer contain Zr and without Zr element were tested. The layer was prepared by open arc hardfacing process with adding Zr element, using alloy-powder-core-wire. All Zr forms ZrC with C. The amount of ZrC has something to do with the amount of Zr. Cr and Fe do not enter ZrC and Zr does not enter Cr₇C₃ and the matrix. The tests demonstrate that the layer adding Zr element can be made higher hardness, but lower wearing resistance.

Key words: Zr; high Cr cast iron; hardfacing layer

0 引 言

通常把含铬超过 11%,Cr/C 超过 3.5 的材料称为高铬铸铁,这种材料由于具有优良的耐磨料磨损性能而得到广泛应用。获得这种耐磨材料有两种方式:① 铸造式;② 通过药芯焊丝堆焊的方式。后者形成的高铬铸铁的含碳量和含铬量比前者更高,耐磨性更好。

为了进一步提高高铬铸铁的耐磨性,一般在高铬铸铁中添加其他合金元素^[1-2]。目前国际上将铌作为合金元素加入到高铬铸铁中,此应用较多,作者对铌在高铬铸铁中的作用也曾经进行过深入的研究^[3-4]。然而,在高铬铸铁中添加锆元素(锆元素达到 5%以上),还未见有报道。文中通过在高铬铸铁中添加锆元素后,研究了锆的存在状态及对高铬铸铁硬度和耐磨性的影响。

1 试验部分

1.1 试验焊丝

焊丝的生产过程是采用有缝药芯焊丝的方式,即采用一定宽度和厚度的钢带作为焊丝外包裹材料,将钢带轧制成 U 形,然后将混合好的合金粉末通过适当的添加方式,均匀地添加到 U 形槽中,再将 U 形钢带槽轧制成 O 形,将粉末包裹在钢带中,最后通过拉拔工艺,使之达到合适的最终尺寸。焊丝的主要成分(质量分数)为 5.5% C, 2.2% Cr 及其它几种元素如 Si、Mn、Fe 等。

1.2 堆焊方法

采用药芯焊丝明弧堆焊的方式,焊丝直径 3.2 mm,采用 OTC 焊机,试块堆焊制作成湿砂橡胶轮三体磨料磨损试验要求的标准试块。

1.3 显微组织及成分分析

采用扫描电镜观察金相、扫描相成分、确定锆的存在状态。对碳化物数量与锆含量的关系

进行了理论计算。

1.4 硬度及耐磨性试验

在高铬铸铁的基础上,选择了不含锆、其他成分大致相当的一种焊丝作为对比试块,进行了金相、硬度、耐磨性的对比。按照 GB2564-89“焊接接头及堆焊金属硬度试验方法”进行堆焊层硬度检测试验。采用湿砂橡胶轮三体磨料磨损试验对耐磨性进行测试。

采用 212 μm (70 目)的石英砂与水混合制备磨损介质,水和石英砂的重量分别为 1 kg 和 1.5 kg,橡胶轮带动石英砂和水的混合液体,在试块与橡胶轮接触的表面上形成磨损,最后通过称量一定时间或转数的磨损失重来衡量耐磨性。

试验机选用 MLS-23 湿砂橡胶轮三体磨料磨损试验机,橡胶轮硬度为 85 HA,橡胶轮旋转速度为 240 r/min,总转数 6 000 转,试验载荷 49 N,试块尺寸为 57 mm $\times$ 25.5 mm $\times$ 15 mm,每种焊丝制作 2 个试块,选择其中一个外观缺陷少的作为最终试块,2 个试块逐一试验一遍,循环 3 次,得到每种焊丝的 3 个磨损数据,计算平均值。

2 试验结果分析与讨论

2.1 锆的存在状态

在典型的高铬铸铁中,铬大部分与碳形成化合物中,并且是以典型的六方形的 $(\text{Fe},\text{Cr})_7\text{C}_3$ 化合物的形式存在^[5]。该碳化物是细长条形的,结晶方向平行于焊缝温度梯度方向,即从堆焊层上表面看到的是六方形,从侧面看是细长条形。

一般认为锆的碳化物形成能力优先于 Fe, Mn, Cr。所以当合金中含有锆和碳时,锆会优先与碳结合形成化合物。碳化锆的硬度为 2 600 kg/mm²,熔点为 3 540 $^{\circ}\text{C}$ 。由于碳化锆的熔点比碳化铬的熔点高,在焊缝冷却过程中优先于碳化铬析出。碳化锆, ZrC 原子量为 103.22,含碳的质量分数为 11.64%,是灰色金属状粉末。属典型的 NaCl 型面心立方结构,晶格常数为 0.47 nm,空间群为 Fm3m, C 原子和 Zr 原子半径比为 0.481,小于 0.59,形成简单的间隙相, Zr 原子形成紧密的立方晶格, C 原子处于晶格的八面体间隙位置。碳化锆理论密度 6.66 g/cm³。

为了详细观察和了解锆的具体存在状态和对高铬铸铁性能的影响机理,对含锆 6% 左右的高铬铸铁进行了电镜成分扫描。金相照片如图 1

所示。

从金相照片可以大致将金相组织区分为灰色六方形组织、白亮色不规则形状组织、灰色基体。为观察锆的存在状态,随机选取进行局部扫描进行分析(图 2)。分别选取了具有代表性的区域:①灰色六方形颗粒(A 区);②白色小颗粒(B 区);③基体颗粒状(C 区)和条状块(D 区)部分。

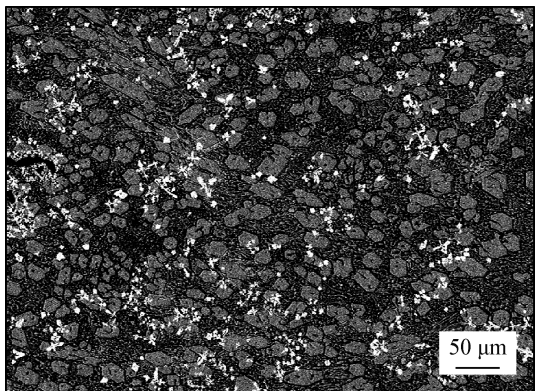


图 1 含锆高铬铸铁金相照片

Fig. 1 The microstructure of high Cr cast iron hardfacing layer including Zr

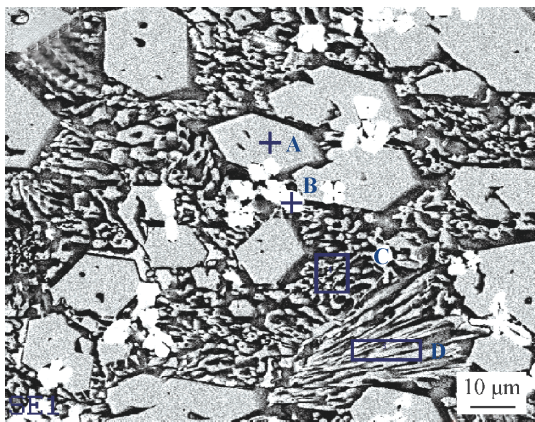


图 2 含锆高铬铸铁金相照片

Fig. 2 The microstructure of high Cr cast iron hardfacing layer including Zr

由图 3 和表 1 中数据可以看出:①六方形灰色区域(A 区),为碳化铬颗粒,内部几乎没有锆和硅;②不规则白色块的颗粒(B 区)为碳化锆,内部几乎没有其他元素;③灰色基体颗粒(C 区)和条状块(D 区)成分相近,几乎没有锆;④ 锆几乎都单独形成碳化物而存在,与碳化铬互不相溶。

由 EDS 分析结果可以看出,锆元素几乎全部存在于白亮色颗粒中,从试验条件和经验判断,

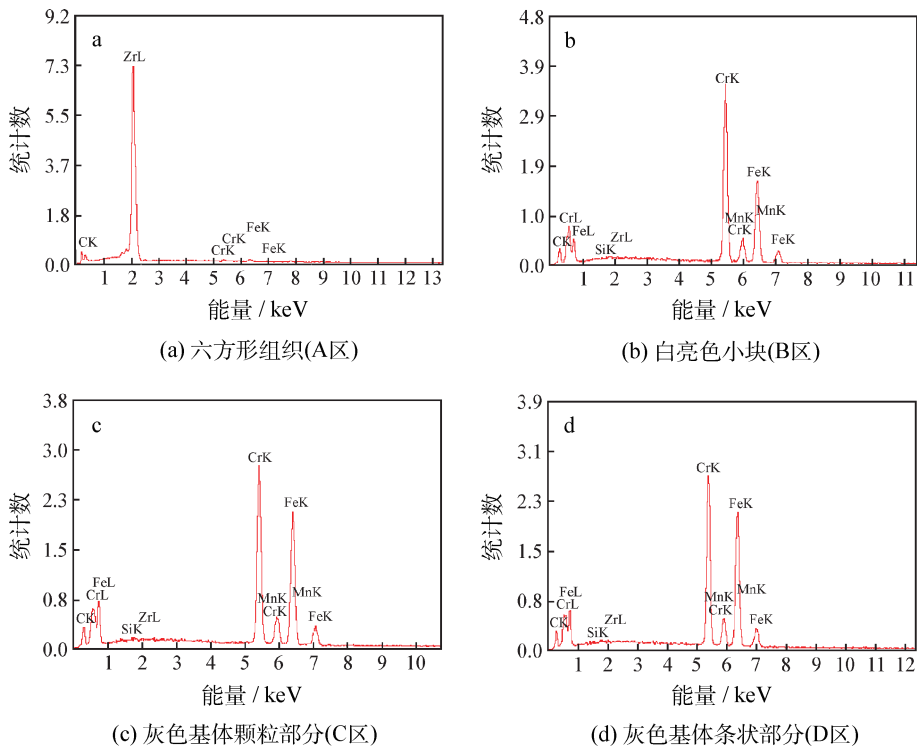


图 3 含 Zr 高铬铸铁代表性区域的 EDS 能谱分析

Fig. 3 EDS analysis of tipic areas in high Cr cast iron hardfacing, such as six-pointed part (a), the lighter part (b), grain in grey matrix (c) and bar in grey matrix(d)

表 1 各区域化学成分分析(质量分数/%)

Table 1 The composition analysis of each area(w/%)

区域	C	Si	Zr	Cr	Mn	Fe
A 区(六方组织)	11.78	0.33	0.39	48.71	0.68	38.11
B 区(不规则白色块)	19.83	0	77.68	0.96	0	1.53
C 区(中间颗粒状)	13.14	0.35	0.36	37.56	1.10	47.49
D 区(条状)	11.58	0.33	0.31	37.12	1.41	49.25

白色块状颗粒为 ZrC 颗粒。其形状大多数为正方形、长方形、菱形、星形等。

2.2 锆元素对高铬铸铁性能的影响

2.2.1 碳化锆的数量

由于所有的锆元素都参与到与碳形成碳化物的过程中,因此碳化锆的理论数量(质量分数/%)为:

$$w(\text{ZrC})=\frac{103}{91} w(\text{Zr}) \tag{1}$$

由于碳化锆的理论密度为 6.66,相当于铸铁(理伦密度在 7.5 左右)的 90%左右,因此换算为面积比时,面积比高于质量分数 10%左右。

2.2.2 碳化铬数量的减少

由于互不相溶,所以锆并不会改变碳化铬本身性能和尺寸。但对碳化铬的数量有一点影响,由于锆和碳形成碳化锆时占用了一部分碳,结果使得碳化铬的数量会有所减少。理论数据(质量分数/%)为:

$$w(\text{C})=\frac{12}{103} w(\text{ZrC}) \tag{2}$$

从高铬铸铁中碳化物面积比的经验公式

$$K\%=11.3\times w(\text{C})+0.5\times w(\text{Cr})-15.4\% \tag{3}$$

可见,碳化铬数量会减少 1.3 倍左右的碳化铬量。

2.2.3 对宏观硬度的影响

为单纯研究锆的加入对堆焊层硬度的影响,

选择了加锆元素和不加锆元素两种焊丝,其它成分大致相当,进行了金相、硬度、耐磨性的对比。

按照 GB2564-89“焊接接头及堆焊金属硬度试验方法”进行堆焊层硬度检测试验,试验数据如表 2 所示。

从硬度检测结果看,加入锆元素后,提高了材料的宏观硬度。

表 2 含锆和不含锆材料的硬度值 (HRC)

Table 2 HRC of materials containing Zr and without Zr

材料	硬度					平均硬度
含锆	62.1	63.2	61.7	61.5	63.0	62.3
不含锆	60.0	59.7	62.3	61.0	61.5	60.9

标准的台式洛氏硬度检测仪施加的压力为 150 kg,当宏观硬度 60 HRC 左右时,压坑的直径大约在 500 μm 左右,碳化物的晶粒尺寸大约在 10 μm 左右。则不管怎么测硬度,金刚石压头总能打在有多个碳化锆晶粒的区域,由于碳化锆颗粒本身硬度更高,所以检测结果显示硬度有所提高。

2.2.4 对耐磨性的影响

湿砂橡胶轮三体磨料磨损试验结果见表 3。

表 3 湿式橡胶轮磨粒磨损试验数据

Table 3 Abrasive test data of rubber coated wheel with water and SiO₂

材料	总平均失重/ g	相对耐磨性
含锆	0.2531	0.9355
不含锆	0.2368	1.0000

由试验数据可见,在高铬铸铁堆焊材料的基础上加入 6%左右的锆元素,在所述的试验条件下,耐磨性降低了 6%左右。

至于耐磨性略有降低的原因,可能是由于碳化锆的形成,占用了碳,从而减少了碳化铬的数量或者减少了基体的碳含量,至于详细的原因,还有待进一步探讨。

3 结 论

(1) 锆在高铬铸铁堆焊层中全部以碳化锆的形式存在,碳化锆和碳化铬是单独存在的,互不溶合,碳化锆的形状为正方形、长方形、菱形、星形等。

(2) 通过添加锆元素在高铬铸铁中,宏观硬度得到一定程度的提高。

参考文献

[1] 朱国庆,郑中甫,张茂勋. 锆对低碳高铬铸铁性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2008(1): 22-24.

[2] 杨程坤,朱丽娟,刘 越,等. Mo、Ni、Cu 对高炉衬板用 Cr26 高铬铸铁铸态组织和性能的影响 [J]. 铸造技术, 2010(1): 16-20.

[3] 田大标. 铌在高铬铸铁堆焊层中的存在状态 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(6): 37-40.

[4] 田大标. 铌对高铬铸铁堆焊层耐磨性的影响 [J]. 焊接, 2008 (1): 58-60.

[5] 郝石坚. 高铬耐磨铸铁 [M]. 北京:煤炭工业出版社, 1993: 77-78.

作者地址: 北京海淀区建材城中路 3 号楼 100096
A 区 207 室
Tel: (010) 5161 7172
E-mail: tiandabiao@126.com

• 学术动态 •

第十七届离子束材料表面改性国际会议通知

第十七届离子束材料表面改性国际会议(简称 SMMIB 2011)将于 2011 年 9 月 13~17 日在我国黑龙江省哈尔滨市举行。

自首届离子束材料表面改性国际会议于 1975 年在英国召开后,每两年分别在美国、中国、德国、土耳其、印度和日本等国召开。SMMIB2011 旨在为进行离子束及相关研究的各国科学家、学者提供展示自己最新研究思想和研究成果的机会。

此次会议主题包括①基于离子或等离子束的材料加工;②离子束材料表面改性技术及设备;③离子束材料表面改性的生物医学或工业应用;④薄膜性能和结构表征;⑤离子束材料表面改性相关建模、模拟和理论;⑥高功率脉冲磁控溅射(HPPMS);⑦新功能涂层,包括 DLC、硬质涂层等;⑧离子束材料表面改性的光学应用及其他相关领域。

(王文字 供稿)