

碳化物形式对多组元铁合金高温摩擦磨损性能的影响

新巴雅尔, 孙思意, 辛英臣, 卜凡, 张志广, 牛耀鹏, 常敏

(内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古呼和浩特 010051)

摘要: 多组元铁合金耐磨材料主要应用于热轧辊, 其磨损失效主要形式为高温钢坯与轧辊的相对运动造成。制备了4种不同成分的多组元铁合金, 成分分别为0、1%、3%、5%的Mo, 2.6% C、1% Si、5% Mn、7% V以及8% Cr, 其余为Fe。使用HT1000高温摩擦磨损试验机在500 °C条件下对该合金进行了磨损试验, 采用XRD和SEM/EDS对不同Mo含量多组元铁合金中形成的碳化物形貌与种类对其高温磨损性能的影响规律进行了研究。研究表明: 通过改变Cr、Mo及V的添加顺序, 可控制各合金基体中析出的碳化物的种类和形貌, 从而有利于高温耐磨性能的提升。

关键词: 多组元铁合金; 碳化物形貌; 碳化物种类; 高温摩擦磨损

作者简介:

新巴雅尔(1975-), 男, 蒙古族, 教授, 博士, 主要研究方向为金属材料的高温及常温磨损、材料强度学。电话: 0471-6575752, E-mail: shinbayaer@imut.edu.cn

中图分类号: TG135⁺.6
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2022)02-0158-06

基金项目:

国家自然科学基金(51665042); 内蒙古自治区自然科学基金(2020MS05062)。

收稿日期:

2021-08-05 收到初稿,
2021-09-14 收到修订稿。

在热轧的生产过程中, 轧辊既是关键部件, 也是易损件, 其寿命直接影响钢材轧制的产量、质量以及生产成本^[1-4]。提高轧辊材料的耐磨性研究一直以来备受关注, 自从20世纪30年代开始, 轧辊材料从镍硬铸铁^[5-7]、高铬白口铸铁^[8-13], 以及近年来的高速钢^[14-16]、多组元球状碳化物合金^[17-19]更新换代。研究者一直在致力于改变材料中硬质相的形状、大小、分布、硬度等, 以达到提高耐久性的目的。析出相从网状M₃C (HV 900~1 100) 碳化物到高硬度, 呈棒状、短棒状弥散分布的M₇C₃ (HV 1 300~1 800) 型碳化物, 以及呈点状、团球状MC (HV 2 600左右) 型碳化物转变过程中, 对基体的割裂作用减少以及和基体的协同作用增强。然而, 制造工艺的控制问题一直困扰新型材料的研发与应用。比如, 碳化物的形成过程中出现很多不同形状的“中间相”——点状、团球状、团块状、花瓣状、杆状以及蠕虫状, 这些相虽对基体的割裂作用减少, 但其与基体的协同作用并不理想。本课题在以上研究的基础上, 探讨Mo含量和Cr、Mo及V的添加顺序对碳化物的种类和形貌的影响, 通过高温摩擦磨损试验机模拟轧辊在高温条件下的工况, 进一步研究碳化物的种类和形貌对磨损性能的影响。

1 试验材料及方法

本试验制备了四种不同成分的多组元铁合金, 命名为7V-8Cr-X (X=0, 1, 3, 5) Mo多组元铁合金, 成分分别为0、1%、3%、5%的Mo, 2.6% C、1% Si、5% Mn、7% V以及8% Cr, 其余为Fe。采用30 kg中频感应电炉进行熔炼, 共熔炼5炉钢液, 使用的炉料包括废钢、生铁、高碳铬铁、低碳锰铁、钒铁、硅铁、钼铁以及增碳剂。熔炼温度为1 720~1 770 °C, 浇包预热600 °C, 随后进行浇注。模具尺寸根据国家标准GB/T 1348—2019的规定制作了横截面积25 mm × 40 mm, 长为200 mm的Y型模具。使用DF-100E东仪光电直读光谱仪表征试样实际化学成分, 如表1所示。

采用Phenom LE场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及其附带的能谱仪 (EDS) 对抛光后的多组元铁合金的显微组织进行观察和能谱分析; 采用蔡司高温金相显微镜观察试样高温条件下的显微组织; 采用D/Max 2500/PC型X射线衍射仪 (XRD) 对物相

表1 试样的化学成分
Table 1 The chemical composition of the sample

合金名称	C	Si	Mn	Cr	V	Mo	P	S
7V-8Cr	2.701	0.934	5.763	8.907	6.419	0.000	0.050	0.021
7V-8Cr-1Mo	2.942	1.169	5.778	7.754	6.195	0.837	0.058	0.023
7V-8Cr-3Mo	2.712	1.041	5.775	8.815	6.203	2.894	0.068	0.030
7V-8Cr-5Mo- I	2.475	1.020	5.175	8.236	5.515	4.331	0.063	0.030
7V-8Cr-5Mo- II	2.917	1.131	5.817	8.877	6.026	4.668	0.067	0.034

进行分析，具体参数：测试靶材为Cu-K α ，测试电压40 kV，电流为300 mA，扫描速度为5°/min，角度范围为20°~80°；采用HT-1000型高温摩擦磨损试验机进行高温摩擦磨损试验，试样尺寸为30 mm \times 30 mm \times 3 mm，试验温度为500 $^{\circ}$ C，载荷为10 N，摩擦副为 Φ 6 mm陶瓷球（Si₃N₄），旋转直径：10 mm，磨擦速度：560 r/min，磨擦时间：60 min，图1为高温摩擦磨损试验机原理图。

选用HR-150A金属洛氏硬度计和FM-810维氏硬度计对铸造的多组元铁合金表面进行了宏观和微观硬度测试。将试样表面经过不同型号的砂纸打磨，测试7个点硬度，并且去掉一个最大值和一个最小值，取5个点的平均硬度值为试样的宏观硬度值；选用JBN-300摆锤式冲击试验机对多组元铁合金进行冲击韧性测试，试样尺寸为10 mm \times 10 mm \times 55 mm无缺口的标准试样，每种材料测试三个试样，冲击韧性取其平均值。

2 试验结果及分析

2.1 不同 Mo 含量多组元铁合金的显微组织

图2分别为多组元铁合金的显微组织、7V-8Cr-

5Mo- II 的EDS元素分布和7V-8Cr-1Mo的XRD图谱，由图2可知，多组元铁合金的显微组织由 α -Fe相、 γ -Fe相、MC型碳化物、M₂C型碳化物和M₇C₃型碳化物组成。图2中黑色的MC型碳化物为碳化钒离散分布，呈团球、块状、短杆状，硬度HV 2 427，灰黑色M₇C₃型碳化物为碳化铬，呈断裂的网状和短条状分布，硬度HV 1 243，亮白色的M₂C型碳化物为碳化钼。7V-8Cr-

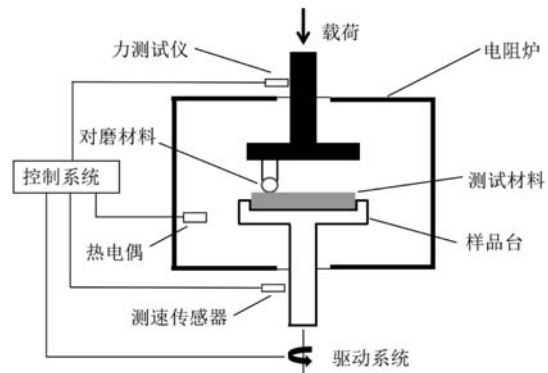


图1 HT-1000高温摩擦磨损试验机原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the HT-1000 high temperature friction and wear testing machine

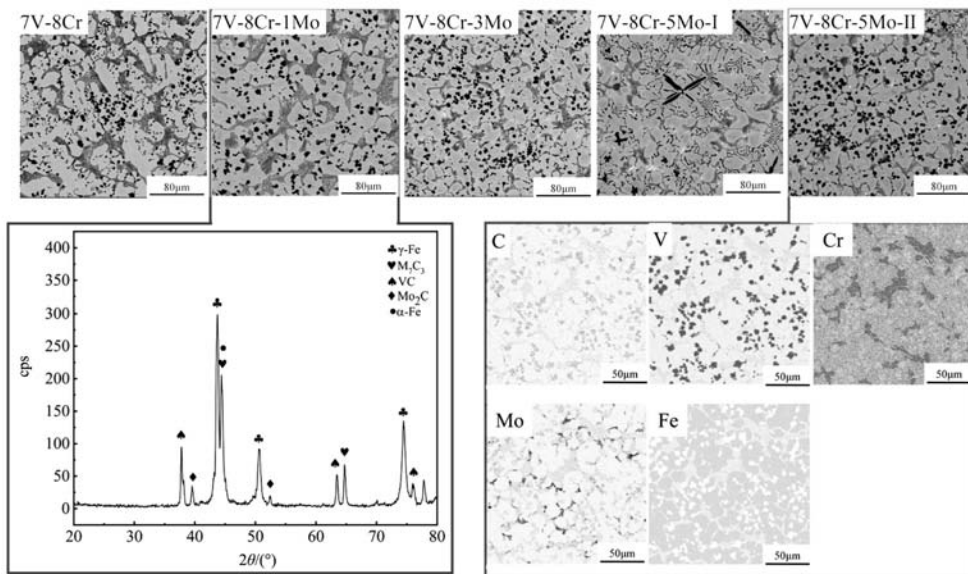


图2 多组元铁合金的显微组织、7V-8Cr-5Mo- II 的EDS元素分布图和7V-8Cr-1Mo的XRD图谱

Fig. 2 The microstructures of the multi-component iron alloys, the EDS element distribution map of the 7V-8Cr-5Mo- II and the XRD patterns of the 7V-8Cr-1Mo

1Mo由于钼含量较少没有形成明显的碳化钼, 7V-8Cr-3Mo、7V-8Cr-5Mo-I 以及7V-8Cr-5Mo-II 中形成了明显的碳化钼。7V-8Cr-5Mo-I 和7V-8Cr-5Mo-II 多组元铁合金中化学成分基本相同, 但形成了不同形态和种类的碳化物, 图3为7V-8Cr-5Mo-I 能谱点扫和面扫, 7V-8Cr-5Mo-I 中的碳化钒呈花瓣状分布, 并且合金中形成了钒钼复合碳化物, 呈短杆状和蠕虫状分布, 7V-8Cr-5Mo-II 中的碳化钒呈团球状和团块状分布, 而未发现钒钼复合碳化物。相同的化学成分形成了不同形态的碳化物, 是由于熔炼时添加钼铁和钒铁的顺序不同, 7V-8Cr-5Mo-I 熔炼时先加入钼铁, 待钼铁完全熔化后再加入钒铁, 钼加入后与部分碳形成碳化钼, 后加入的钒与剩下的碳形成碳化钒, 由于钼已经消耗了部分碳, 导致溶液的钒不能完全与碳反应最终形成了花瓣状的碳化钒, 又由于钒形成碳化物的能力强于铬和钼, 最终剩余的钒与铬和钼形成了钒钼复合碳化物, 7V-8Cr-5Mo-II 熔炼时先加入钒铁待钒铁完全熔化后再加入钼铁, 钒与碳充分反应生成团球状、团块状碳化钒, 剩余的碳和钼生成碳化钼。

2.2 不同 Mo 含量多组元铁合金的硬度与冲击韧性

表2为本次试验制备的不同Mo含量多组元铁合金试样的整体硬度及冲击韧性。钒、铬、钼都是典型的碳化物形成元素, 其生成碳化物的能力由强到弱为钒、钼、铬, 由于铬和钒的含量基本一致, 合金中形成了约7%的碳化钒和14%的碳化铬, 可认为其对合金硬度的贡献是基本一致。然而, 该多组元铁合金随着钼含量的增加, 碳化钼的含量也增加, 其硬度约为HV 1 450, 所以导致该合金的整体硬度有上升的趋势。7V-8Cr-5Mo-II 熔炼时先添加钒铁后加钼铁, 其组织中形成约7%的碳化钒, 7V-8Cr-5Mo-I 中形成了约3%的碳化钒, 由于碳化钒的硬度约为HV 2 400, 所以

7V-8Cr-5Mo-II 的整体硬度比7V-8Cr-5Mo-I 高。一般来说, 材料的硬度和冲击韧性呈相反的关系, 随着材料硬度的上升, 冲击韧性有下降的趋势。7V-8Cr-3Mo 组织中形成了约15%的碳化铬, 而7V-8Cr-5Mo-I 组织中形成碳化铬的含量比7V-8Cr-3Mo的约少4%, 合金中碳化铬含量的减少进而降低了对基体的割裂作用, 所以7V-8Cr-5Mo-I 比7V-8Cr-3Mo的冲击韧性高。再次, 由于熔炼时钒铁和钼铁添加的顺序不同而形成了不同形态和种类的碳化物, 7V-8Cr-5Mo-I 熔炼时先添加的钒铁, 组织中形成了花瓣状碳化钒, 短杆状和蠕虫状钒钼复合碳化物, 7V-8Cr-5Mo-II 熔炼时先添加的钒铁, 组织中形成了团球状和团块状碳化钒, 这种形态的碳化物有利于材料冲击韧性的提高, 所以7V-8Cr-5Mo-II 比7V-8Cr-5Mo-I 的冲击韧性好。

2.3 多组元铁合金的高温显微组织

图4为使用蔡司高温显微镜在200倍观察7V-8Cr-1Mo试样在室温、400 °C、500 °C、600 °C条件下的金相组织。由上述分析可知, 在室温条件下基体为亮白色, 碳化铬为黑色断裂的网状或杆状, 碳化钒为灰黑色的团球状或团块状。400 °C时基体由亮白色转变为暗黑色, 由此可知, 多组元铁合金基体已经发生明显的

表2 不同Mo含量多组元铁合金的硬度与冲击韧性
Table 2 Hardness and impact toughness of the multi-component ferroalloys with different Mo contents

合金名称	整体硬度HRC	冲击韧性/(J·cm ²)
7V-8Cr	49.8	6.6
7V-8Cr-1Mo	50.1	6.2
7V-8Cr-3Mo	51.8	5.2
7V-8Cr-5Mo-I	52.4	5.4
7V-8Cr-5Mo-II	54.6	5.6

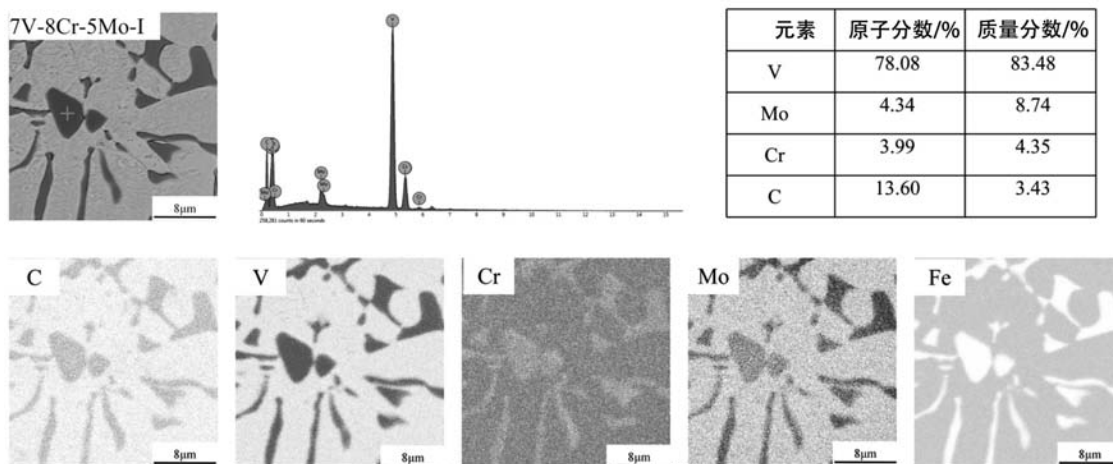


图3 7V-8Cr-5Mo-I 合金的能谱点扫和面扫

Fig. 3 EDS point scanning and mapping of the 7V-8Cr-5Mo-I alloy

氧化,在基体暗灰色的衬托下碳化物呈亮白色。500 ℃时多组元铁合金的基体颜色变得更暗,碳化钒也逐渐变暗,600 ℃时碳化铬呈灰黑,钒碳化物呈深蓝,在此温度条件下多组元铁合金发生了严重的氧化反应,不同温度条件下多组元铁合金的显微组织发生了明显的变化,这为高温摩擦磨损温度的设定提供了有利的依据。

2.4 不同 Mo 含量多组元铁合金的高温摩擦磨损性能

由高温显微组织在不同温度条件下的变化,将高温摩擦磨损温度设为500 ℃。图5为多组元铁合金高温摩擦磨损后的宏观形貌图、磨损量和摩擦系数。由图可知,磨损后的宏观形貌为完整的圆环,通过多组元铁合金磨损量可知,7V-8Cr-1Mo的磨损量最大,7V-8Cr-5Mo-Ⅱ的磨损量最小,其余的磨损量几乎接近,五种材料摩擦系数都是呈现先升高后降低再升高最后趋于平缓的现象。高温摩擦磨损试样的表面在磨损前进行抛光,因此磨损前期摩擦系数低,并且系数都在0.5左右,磨损一段时间试样表面粗糙度增加,导致摩擦系数升高,磨损10 min左右试样中的碳化物在摩擦副的作用下开始逐渐脱落,由于碳化物的硬度高,在碾磨的过程中破碎成为微小的颗粒状粘附在基体上,在摩擦副的作用下对基体进行犁削,磨损由最初的两体磨损成为三体磨损,摩擦系数逐渐升高,到达一定程度摩擦系数趋于平缓。

图6为7V-8Cr-5Mo-Ⅰ和7V-8Cr-5Mo-Ⅱ多组元铁合金磨损表面的微观形貌,7V-8Cr-5Mo-Ⅰ和7V-8Cr-5Mo-Ⅱ高温磨损后对表面进行的面能谱分析,黑色的

突出物为碳化钒,亮白色的为碳化钼,7V-8Cr-5Mo-Ⅰ中的碳化钒在摩擦副的作用下全部破碎,7V-8Cr-5Mo-Ⅱ中的碳化钒有少量的破碎,大量呈团球状、团块状碳化钒在摩擦副的作用下依旧镶嵌在基体中,起到了抗磨骨架的作用,充分保护了基体。7V-8Cr-5Mo-Ⅰ的磨损表面存在着颗粒状的磨屑、脱落的层片金属和即将脱落的层片状金属,并存在着深浅、宽窄不同的犁沟,犁沟是由于附着在基体上破碎的碳化物进入试样表面在摩擦副正应力和切应力的作用下对基体进行切削造成的,这些犁沟具有一定的方向性,大体与磨损方向保持一致,表面还存在着大量破碎的碳化钒、碳化铬和碳化钼,在磨损的过程中充当磨粒,由于在较高的温度下进行磨损,材料硬度有所下降,在磨损的过程中试样表面局部的金属发生了塑性变形,在摩擦副反复的摩擦下脱落。7V-8Cr-5Mo-Ⅱ多组元铁合金的磨损表面比较平整,存在着少量的犁沟,基体上还镶嵌着完整的团球状碳化物,当磨粒经过亮白色的碳化钼时犁沟较浅,说明碳化钼具有较好的抗磨性,由于在高温条件下进行磨损,表面也存在着塑性变形的金属。呈团球状的碳化钒和基体的界面产生较小的应力集中,在高速高温磨损条件下仍能保持紧密结合,保持团球状,呈花瓣状的碳化钒和基体的界面产生较大的应力集中,碳化钒内部产生大量裂纹,在压应力的作用下产生破碎。并对7V-8Cr-5Mo-Ⅱ多组元铁合金磨损后的磨屑进行了收集,磨屑主要呈块状和粒状。

图7为7V-8Cr-5Mo-Ⅰ和7V-8Cr-5Mo-Ⅱ多组元铁合

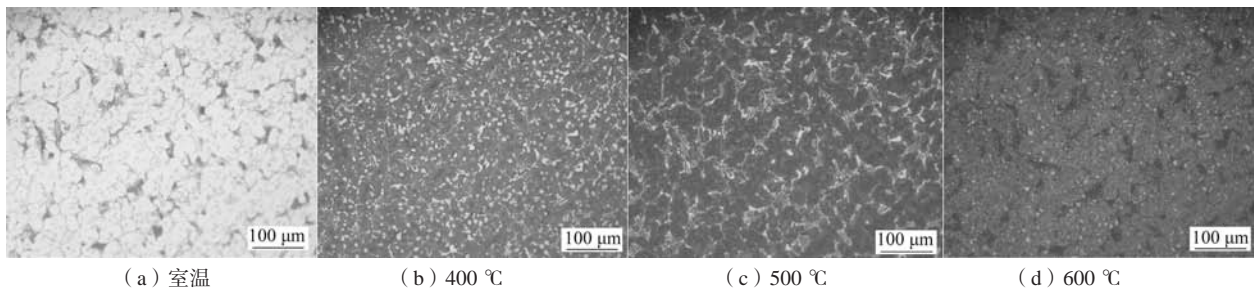


图4 多组元铁合金高温金相显微组织 (7V-8Cr-1Mo)

Fig. 4 High temperature metallographic microstructures of the multi-component iron alloy (7V-8Cr-1Mo)

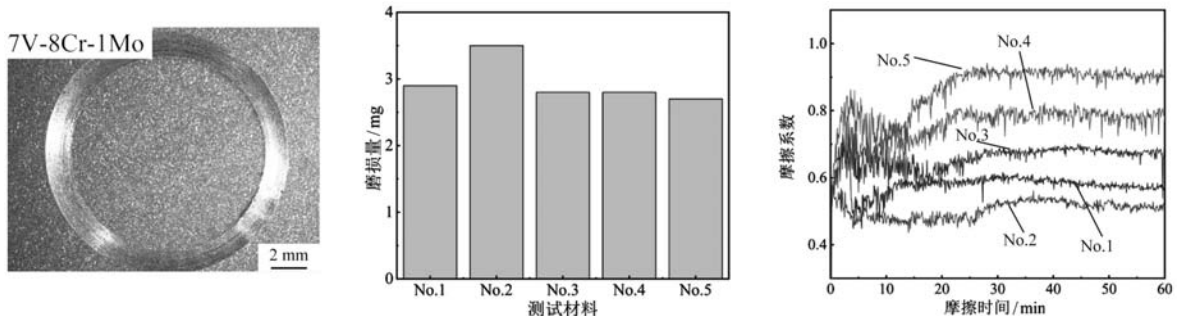


图5 多组元铁合金的磨损宏观图、磨损量以及摩擦系数

Fig. 5 Macro-wear surface, wear removal of loss and friction coefficient of the multi-component ferroalloys

金在高温条件下的磨面正切面形貌。两种多组元铁合金都有呈断裂的网状和杆状分布的碳化铬，碳化铬与基体的界面产生较大的应力集中，磨损过程中易发生弯曲而产生严重破碎，碳化物内部产生大量的裂纹迅速扩展并连到一起，进而扩展到磨面产生大块剥落，不利于保护基体。7V-8Cr-5Mo-I中的碳化钒呈花瓣状和短杆状弥散分布，磨损亚表层组织中花瓣状的碳化钒出现了大量的裂纹，产生了块状剥落，从而不能起到保护基体的作用，进而基体严重磨损，并且亚表层金属产生了明显的塑性变形和裂纹，亚表层有微小的黑色物相，对黑色的物相进行局部面扫，判断黑色的物相为碳化钒，归因于破碎的碳化钒在压应力的作用下侵入到基体。7V-8Cr-5Mo-II中的碳化钒呈团球状、团块状以及短杆状弥散分布，团球状和团块状的碳化

物与基体紧密结合，能够充分发挥抵磨骨架的作用，对基体几乎无割裂作用，在承受较大应力时，被逐层切削但不易破碎，从而抵抗摩擦副的划伤，有效地保护基体，进而贡献于耐磨性的提升。

3 结论

(1) 多组元铁合金的显微组织由 α -Fe相、 γ -Fe相、MC型碳化物、 M_2C 型碳化物和 M_7C_3 型碳化物组成。

(2) 多组元铁合金Mo含量较少时，大部分的Mo固溶于基体，随着Mo含量的增加，析出了大量的碳化钼，碳化钼具有较高的硬度，随着Mo含量的增加，多组元铁合金整体硬度得到了提升。

(3) 多组元铁合金熔炼时加料的顺序不同，基体中析出了不同种类和形貌的碳化物，先加Mo后加V形

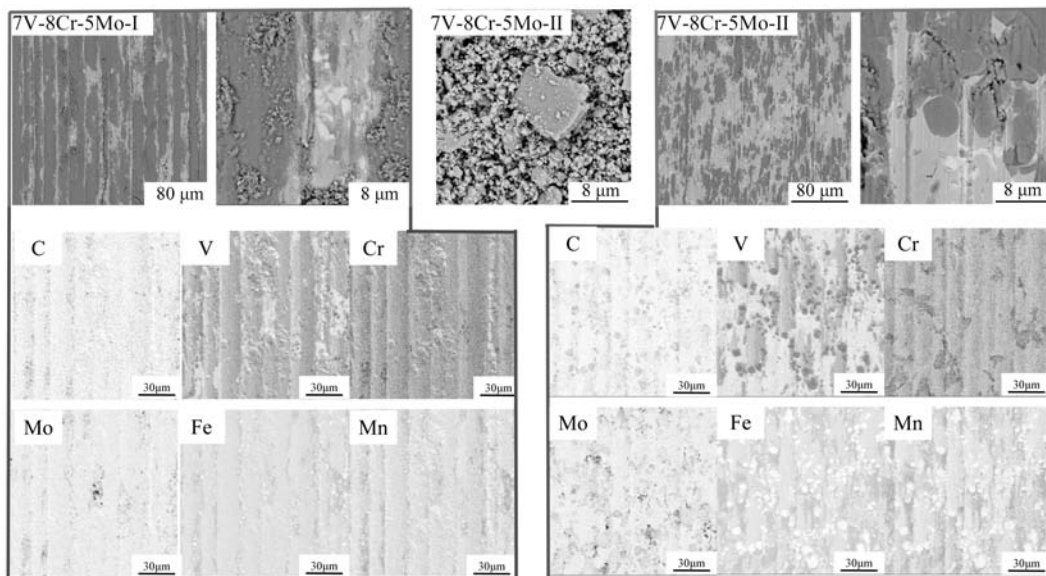


图6 多组元铁合金高温摩擦磨损微观形貌

Fig. 6 Microscopic wear morphologies of the multi-component ferroalloys after high-temperature friction tests

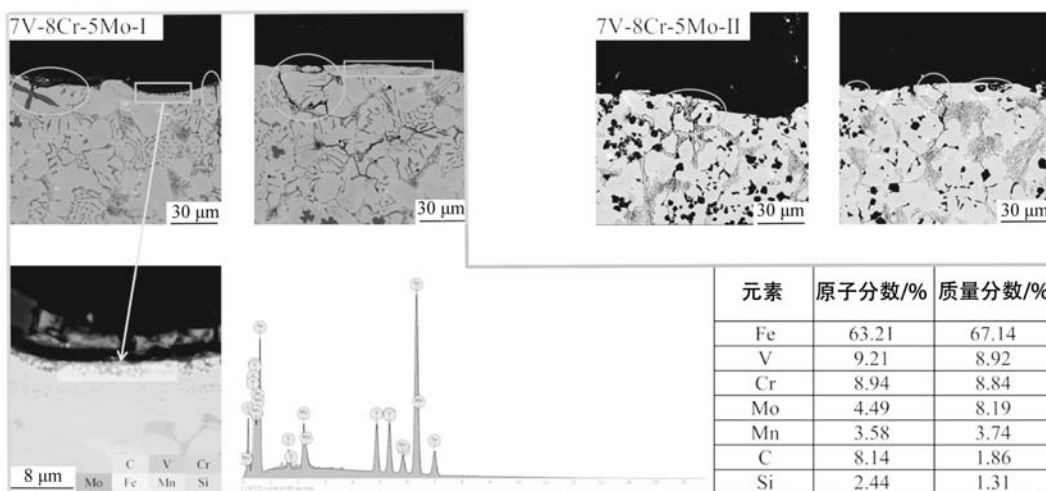


图7 多组元铁合金高温摩擦磨损正切面微观形貌

Fig. 7 Vertical section micro-morphology of the multi-component ferroalloys

成了花瓣状碳化钒以及杆状钒铬钼复合物,在磨损时碳化物与基体有较大的应力集中,并且内部出现大量裂纹,最终呈块状剥落。先加V后加Mo形成了团球状和团块状碳化钒,对基体几乎无割裂作用,在应力的作用下被逐层切削,未出现明显的破碎和剥落,充分

保护了基体。

(4)多组元铁合金高温磨损机理为显微切削、磨料磨损、粘着磨损的复合,并且在应力作用下碳化物破碎、切削及脱落。

参考文献:

- [1] 陈华辉. 耐磨材料应用手册 [M]. 2版. 北京: 机械工业出版社, 2012: 654-670.
- [2] 符寒光, 邢建东. 耐磨铸件制造技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 245-250.
- [3] 王泽华, 张宇, 张欣, 等. 热轧辊用合金球墨铸钢的研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (8): 838-843.
- [4] 李茂林. 我国金属耐磨材料的发展和应用 [J]. 铸造, 2002 (9): 525-529.
- [5] 黄苏宁. 镍硬铸铁IV的热处理工艺 [J]. 金属热处理, 2012, 37 (8): 101-104.
- [6] 子澍, 张学昆. 镍硬白口铸铁的强化原则 [J]. 铸造设备与工艺, 2009 (6): 45-48.
- [7] 子澍, 张学昆. 镍硬铸铁的硬化原则及影响因素 [J]. 现代铸铁, 2010 (4): 39-44.
- [8] MA Xue, LI Liangfeng, ZHANG Fan, et al. Microstructure and wear characteristics of ATZ ceramic particle reinforced gray iron matrix surface composites [J]. China Foundry, 2018, 15 (3): 167-172.
- [9] LI Y W, LI Y G, WANG X G. Effect of temperature and rolling rate on high chromium cast iron/low carbon steel composite plate prepared by hot rolling [J]. Materials Express, 2019, 9 (3): 255-264.
- [10] XIE G L, SHENG H, HAN J T, et al. Fabrication of high chromium cast iron/low carbon steel composite material by cast and hot rolling process [J]. Materials and Design, 2010, 31 (6): 3062-3066.
- [11] 陈景据. 合金高铬铸铁及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 83-90.
- [12] 郭强, 符寒光. 过共晶高铬铸铁中碳化物细化研究进展 [J]. 铸造, 2021, 70 (4): 401-408.
- [13] 刘凤伟, 季峰, 张艳, 等. 钒含量对高铬铸铁耐磨性的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (1): 178-179.
- [14] 子澍, 宋润泽, 张云霞, 等. 高钒、铬白口铸铁的研究与生产应用 [J]. 现代铸铁, 2006 (6): 56-60.
- [15] 徐流杰, 邢建东, 魏世忠, 等. 高钒高速钢与高铬铸铁的滚动磨损性能对比研究 [J]. 西安交通大学学报, 2006, 40 (3): 275-278.
- [16] 季英萍, 李炎, 魏世忠, 等. 高钒高速钢干滑动磨损性能研究 [J]. 铸造技术, 2007 (1): 35-39.
- [17] XINBA Y, KAZUMICHI S, HIDE TO Matsumoto, et al. Erosive wear characteristics of spheroidal carbides cast iron [J]. Wear, 2008, 264 (11-12): 947-957.
- [18] KENTA K, KAZUMICHI S, XINBA Y, et al. Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron [J]. Wear, 2017, 376 (Part A): 22-29.
- [19] KENTA K, KAZUMICHI S, EFRE MENKO V G, et al. Three body type abrasive wear characteristics of multi-component white cast irons [J]. Wear, 2019, 426 (Part A): 122-127.

Effect of Carbide Forms on High-Temperature Friction and Wear Properties of Multi-Component Ferroalloys

XINBA Ya-er, SUN Si-yi, XIN Ying-chen, BU Fan, ZHANG Zhi-guang, NIU Yao-peng, CHANG Min
(School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, Inner Mongolia, China)

Abstract:

Multi-component ferroalloy wear-resistant materials are mainly used in hot rolls, where often occur severe wear failure caused by the relative movement of high-temperature billets and rolls. In this experiment, four multi-component ferroalloys with different compositions were prepared. The compositions were set to 0, 1%, 3%, 5% Mo, 2.6% C, 1% Si, 5% Mn, 7% V and 8% Cr, the rest is Fe. An HT1000 high-temperature friction wear tester was used to conduct abrasion tests on the alloys at 500 °C. XRD and SEM/EDS were used to analyze the influencing law of morphology and types of carbides of the ferroalloys on their high-temperature wear properties. As a result, the types and morphologies of the carbides precipitated in the alloy matrix can be controlled by the addition order of the Cr, Mo and V, thereby contributes to the improvement of high temperature wear resistance.

Key words:

multi-component ferroalloy; carbide morphology; carbide type; high temperature friction wear