

V/Nb 对电弧喷涂马氏体不锈钢合金涂层组织和性能的影响

邓宇^{1,3}, 余圣甫², 闫宁², 行舒乐², 黄林兵²

(1. 广东石油化工学院 机电工程学院, 茂名 525000; 2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074;
3. 广东省石化装备故障诊断重点实验室, 茂名 525000)

摘要: 目的 研究添加 V 和 Nb 对电弧喷涂马氏体不锈钢合金层组织和性能的影响规律。方法 研制不同 V 和 Nb 含量的新型马氏体不锈钢电弧喷涂药芯丝材, 利用高速电弧喷涂设备在 Q235 低碳钢板表面制备耐磨合金涂层, 并对合金涂层的组织结构和性能进行研究。结果 所制备的合金涂层成形良好, 孔隙率较低, 结构致密; 涂层显微硬度值达 523HV0.1, 与基材间的平均结合强度值达 35.48 MPa, V 和 Nb 的添加提高了合金涂层的耐磨损性能。结论 添加适量的 V 和 Nb 合金元素, 可以促进碳化物硬质相颗粒的形成, 提高马氏体不锈钢合金涂层的综合性能。

关键词: 马氏体不锈钢合金; V; Nb; 高速电弧喷涂; 磨损性能; 结合强度

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2013)06-0027-05

Effects of V/Nb on Microstructure and Properties of Arc Sprayed Martensitic Stainless Steel Alloy Coatings

DENG Yu^{1,3}, YU Sheng-fu², YAN Ning², XING Shu-le², HUANG Lin-bing²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;
2. College of Material Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
3. Guangdong Province Key Laboratory of Petrochemical Equipments, Maoming 525000, China)

ABSTRACT: **Objective** To study effects of V and Nb on microstructure and properties of arc sprayed martensitic stainless steel alloy. **Methods** New arc sprayed martensitic stainless steel flux-cored wires with different amount of V/Nb were developed, and the wear resistant alloy coatings were prepared on the surface of the Q235 low-carbon steel by HAVS using the wire. The microstructure and properties of the alloy coatings were detected and analyzed by using the equipment such as SEM, XRD, microhardness tester and wear tester. **Results** The coatings had good forming properties, less porosity, uniformity of microstructure and compact structure. The average value of adhesion strength was about 35.48 MPa. The average microhardness value was about 523HV0.1, which was higher than that of 4Cr13 coatings, and the abrasive wear resistance was enhanced with the additional use of elements V and Nb. **Conclusion** V/Nb could improve the forming of carbide hard phase particles in the coatings and enhance the performance of the alloy coatings.

KEY WORDS: martensitic stainless steel alloy; V; Nb; high velocity arc spraying; abrasive wear resistance; adhesion strength

收稿日期: 2013-06-27; 修订日期: 2013-07-27

Received: 2013-06-27; Revised: 2013-07-27

基金项目: 广东省科技计划项目(2012B010200037)

Fund: Supported by Science and Technology Plan of Guangdong Province (2012B010200037)

作者简介: 邓宇(1969—), 男, 广东梅州人, 博士, 副教授, 主要从事新型焊接材料冶金过程及表面强化技术方面的研究和教学。

Biography: DENG Yu(1969—), Male, from Meizhou, Guangdong, Doctor, Associate Professor, Engages in the research and teaching works on the metallurgical process of advanced welding material and surface hardening technology.

相比于纳米、金属陶瓷、铁基非晶等新型电弧喷涂耐磨损涂层材料^[1-8],合金化电弧喷涂材料具有成本较低、综合性能较高的优点,因而越来越受到重视。在合金涂层中生成硬质相能有效提高其耐磨损性能,利用碳化物来强化涂层耐磨性能则是当前电弧喷涂合金化的主要途径^[9-11]。

V 和 Nb 是强碳化物形成元素。文中向马氏体不锈钢电弧喷涂药芯丝材中添加 V 和 Nb 合金元素,利用高速电弧喷涂设备在 Q235 低碳钢板表面制备涂层,研究 V 和 Nb 合金元素添加量对碳化物硬质相颗粒形成及涂层性能的影响机制,同时研究涂层的耐磨粒磨损机理,旨在为此类涂层材料的研究积累数据和经验。

1 试验

1.1 涂层制备

以自主研发的 4Cr13 马氏体不锈钢电弧喷涂耐磨损合金药芯丝材^[12]为基础(用 A₀ 标记,其主要化学成分见表 1),制备了四种不同 V、Nb 含量的丝材,分别标记为 A₁、A₂、A₃ 和 A₄,丝材中钒铁和铌铁的含量见表 2。

表 1 4Cr13 药芯丝材的主要成分

Tab.1 Chemical compositions of the 4Cr13 cored wire

元素	C	Si	Mn	Ni	Cr
质量分数/%	0.40	0.55	0.78	0.55	13.20
元素	S	P	Fe	稀土元素	
质量分数/%	0.025	0.028	其余	少量	

表 2 丝材中钒铁和铌铁的含量

Tab.2 Ferrovandium and ferrocolumbium contents in the cored wire

添加物	质量分数/%			
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
钒铁	8	6	4	2
铌铁	2	4	6	8

所用高速电弧喷涂设备为 ZPG-400B 型电弧喷涂机,配 QDIII-250 型高速电弧喷枪。基材为 Q235 低碳钢,加工成 80 mm×40 mm×5 mm 的试件。制备涂层前,先对试件表面进行净化和粗化处理。喷涂时,采用以涂层的耐磨性能、结合强度等主要技术指标为考量优化的喷涂工艺参数(见表 3),不制备过渡涂层,直接使用上述药芯丝材喷制厚度为 0.6 mm 的工作涂层。

表 3 电弧喷涂工艺参数

Tab.3 Parameters of arc spraying

喷涂电流/A	喷涂电压/V	空气压力/MPa	喷涂距离/mm
180	37	0.6	210

1.2 表征及性能分析方法

用线切割的方法在所制备的试件上截取 12 mm×12 mm 的试样,用于表面和截面观察。腐蚀溶液为 4% (体积分数) 的硝酸酒精溶液,以 4Cr13 马氏体不锈钢药芯丝材(A₀)喷涂的涂层作为对比试样。通过 LWD200-4CS 型数字光学显微镜和 Quanta 200 型环境扫描电镜观察涂层的截面和表面形貌,以分析和评价合金涂层的显微结构及致密性。

涂层化学成分的检测设备为能谱议(EDS),分析点在涂层试样截面上选取。用 X 射线衍射仪检测涂层的组分。化学成分和组分分析有利于研究合金元素在涂层中的过渡效果及涂层构成。

在涂层试样截面上沿着涂层方向选取 10 个测量点,用 HV-1000 显微硬度计测定显微硬度值。测量时,施加 0.98 N 载荷,并保持 10 s。

合金涂层的耐磨试验在自制的橡胶轮磨粒磨损机上进行^[13]。采用石英砂(粒径约为 300 μm,硬度约为 950 HV)作为磨粒磨料,轮沿橡胶硬度约为 60HA。试验时,胶轮转速为 120 r/min,在涂层试样表面法向上施加 80 N 载荷,并保持 10 min。磨损试验完成后,用扫描电镜观测涂层试样表面的磨损形貌,并通过 JY602 型电子天平称取磨损前后的质量,计算磨损量,以评价涂层的耐磨性能。

涂层结合强度依据 GB/T 8642—2002《热喷涂 抗拉结合强度的测定》,采用 WDW3200 微控电子万能试验机进行测定。试验开始时,在涂层一侧先施加 10 N 的拉伸载荷,随后将加载速率控制为 0.3 mm/min,涂层发生开裂时的载荷即为涂层的结合强度值。

2 结果与讨论

2.1 合金涂层的组织结构及形貌

图 1 为 A₁ 至 A₄ 涂层的截面形貌。可见涂层微观上呈扁平状,不规则的金属基体和氧化物相互搭接、堆叠,显示典型的层状结构。在相同的电弧喷涂工艺下,各喷涂丝材所制备的涂层在结构上略有差别。用软件测试涂层的孔隙率,A₁ 至 A₄ 涂层的测试结果分别为 2.86%、4.05%、3.40%、5.18%。图中显示,A₁ 涂层的致密性最好,A₃ 涂层次之,A₂ 和 A₄ 涂层的致密性较差,且 A₂ 和 A₄ 涂层的孔隙较多,氧化物含量较高。涂层基体金属发生马氏体转变时,体积会发生膨胀,填

充了喷涂雾化颗粒间的缝隙,从而减少涂层的孔隙^[14],这是马氏体合金涂层孔隙率较低的原因。

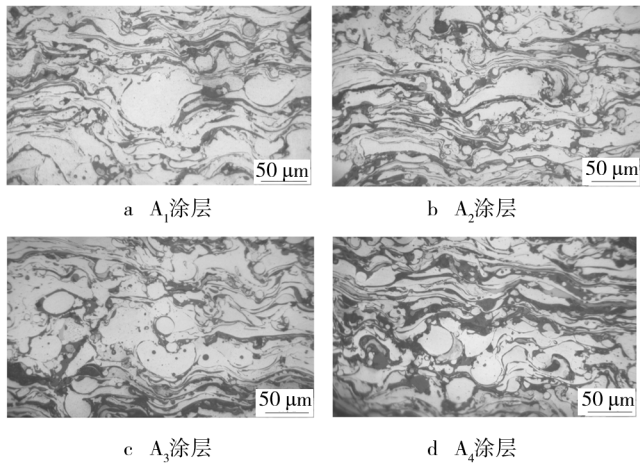


图 1 涂层的截面微观形貌

Fig. 1 Microstructure of the cross-section of the coatings

图 2 为 A₁ 涂层的表面形貌。深灰色部分为氧化物,分布在浅灰色基体金属组织中间,氧化物的含量较少。高速的雾化金属粒子与试样表面撞击后,产生明显的变形并成为相互连接、形状各异的金属基体,涂层表面成形良好。

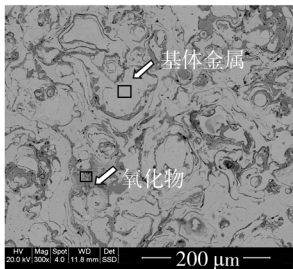


图 2 A₁ 涂层表面显微组织

Fig. 2 Microstructure on the surface of coatings A₁

A₁ 涂层的能谱分析(见图 3)表明,其基体中含有微量的 V 和 Nb。图 4 的 XRD 分析则说明,涂层合金中存在 VC, NbC 及 CrC。这些碳化物硬质相的体积细小,硬度极高,分布于涂层金属基体上或晶界处,强化了合金涂层的硬度、耐磨损性等机械性能。

2.2 合金涂层的结合强度

本研究只测试合金涂层与 Q235 钢板间的结合强度,每种喷涂丝材制备三个结合强度测试样,测试结果见表 4。A₃ 试样的结合强度最高,A₁ 试样最低,这表明当丝材中钒铁质量分数为 4%,铌铁质量分数为 6% 时,所得合金涂层与钢板间的结合强度最高。

由表 4 还可以看出,添加 V 和 Nb 的涂层结合强度比较稳定,平均值约为 35.48 MPa,均高于未添加 V 和 Nb 的 A₀ 涂层,这说明 V 和 Nb 合金元素可以提高马氏体不锈钢合金涂层的结合强度。

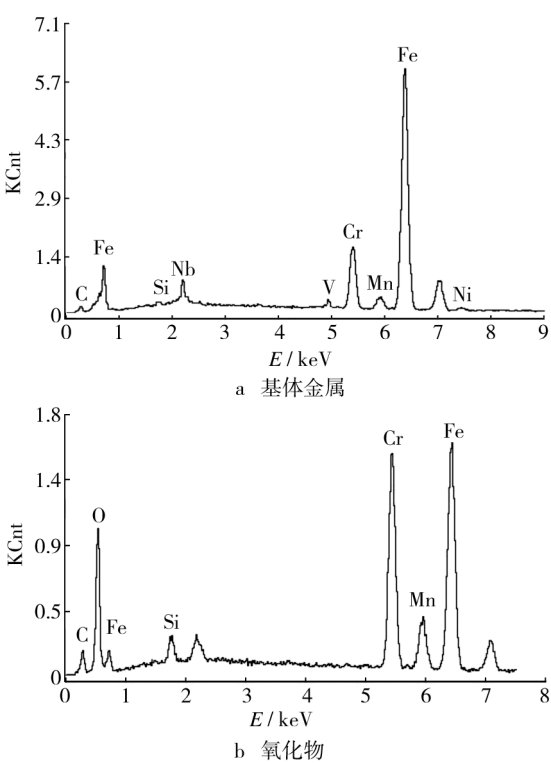


图 3 A₁ 试样涂层的能谱分析

Fig. 3 EDS of the coatings A₁

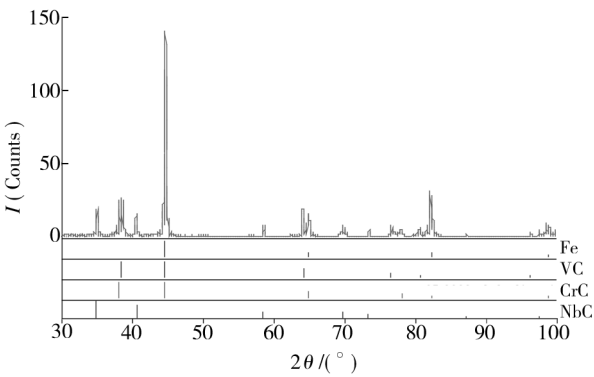


图 4 A₁ 试样涂层基体的 XRD 谱

Fig. 4 XRD of the coatings A₁

表 4 涂层的结合强度

Tab. 4 The value of adhesion strength				MPa
涂层 标记	结合强度			平均 结合强度
	试样 1	试样 2	试样 3	
A ₀	30.72	29.21	28.89	29.81
A ₁	33.45	30.93	32.67	32.75
A ₂	35.88	36.43	37.31	36.54
A ₃	34.54	34.98	34.72	38.78
A ₄	32.94	35.86	32.75	33.85
A ₁ —A ₄ 平均结合强度				35.48

涂层的结合强度与涂层孔隙率、涂层金属组织连续性有密切关系。V, Nb 碳化物的硬度和形态会影响涂层基体的连续性。与 NbC 粒子相比, VC 粒子的密

度和硬度较高(见表5)^[15-16],因此其对马氏体基体的割裂程度较大,更能破坏基体的连续性。 A_3 涂层孔隙率较低,且 VC 含量较低,金属组织连续性较好,所以结合强度最高。 A_1 涂层虽然孔隙率最低,但 VC 含量最高,此时起主导作用的是涂层金属组织的连续性,故结合强度最低。 A_2 涂层的孔隙率比 A_4 涂层低,但 VC 含量高于 A_4 涂层,所以其结合强度高于 A_4 涂层。

表5 VC 和 NbC 的物理特性

Tab.5 Physical properties of VC and NbC

碳化物	显微硬度(HV)	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
VC	2800	5.25 ~ 5.40	2750
NbC	2150	7.82	3490

2.3 合金涂层的显微硬度及耐磨性能

为提高磨损试验的准确性,每种涂层制备3个试样进行磨损试验,结果见表6,测得的涂层显微硬度一并列于表6中。涂层硬度由高至低依次为 A_2 , A_3 , A_1 , A_4 , 相对耐磨性由好至差依次为 A_3 , A_2 , A_1 , A_4 , 耐磨性最好的是 A_3 涂层,其耐磨性为 A_0 涂层的1.49倍。

表6 涂层硬度及磨损试验结果

Tab.6 Results of the hardness and wear test

涂层标记	显微硬度(HV0.1)	平均磨损失量/mg	相对耐磨性
A_0	457	56.5	1.00
A_1	517	43.8	1.29
A_2	546	41.5	1.36
A_3	529	37.8	1.49
A_4	494	48.2	1.17

由表5可知,VC显微硬度较NbC高。 A_1 — A_4 涂层的基体组织均为马氏体,其显微硬度与碳化物粒子的硬度及含量、涂层致密性有关,起主要作用的是碳化物硬度。 A_2 涂层的V含量高于 A_3 和 A_4 涂层,故其显微硬度高于 A_3 和 A_4 涂层。 A_2 涂层的V含量比 A_1 低,Nb含量比 A_1 高,对C的总消耗量比 A_1 小,C固溶量比 A_1 高,有较好的固溶强化作用,所以 A_2 涂层的显微硬度比 A_1 涂层高。

涂层耐磨性不仅与涂层的显微硬度有关,还与涂层中的氧化物含量、涂层孔隙率、硬质相大小及分布、硬质相与基体的强韧性匹配等密切相关。从表6可知,并不是涂层的显微硬度值越高,耐磨性就越好。四种添加V和Nb的涂层中,尽管 A_2 涂层的显微硬度值最高,达546HV0.1,但由于其致密性较差,孔隙和氧化物含量较高,所以耐磨性并非最好。对于添加Nb和V的马氏体不锈钢涂层,一方面马氏体具有较高的硬度和较好的韧性,另一方面Nb和V碳化物硬质相的硬度极高,它们在马氏体基体中弥散分布,钉轧位错,起到耐磨骨架的作用,从而细化了晶粒,强化了基体,因此提高了涂层的耐磨损性能。

A_3 涂层虽然显微硬度不是最高的,但耐磨性最好。这是因为 A_3 涂层致密性较好,氧化物含量和孔隙率较低;此外,涂层中的VC含量较低,对马氏体基体的割裂作用较小,使基体保持了较好的连续性,从而具有较高的冲击韧性。

3 结论

1) 添加适量的V和Nb元素,可有效地促进合金涂层中碳化物硬质相颗粒的形成。

2) 当喷涂丝材中钒铁质量分数为4%,钼铁质量分数为6%时,涂层成形良好,组织均匀,结构致密。

3) 添加V和Nb的四种合金涂层综合性能均优于未添加V和Nb的4Cr13合金涂层,平均结合强度为35.48MPa,显微硬度值达523HV0.1,耐磨性最高为4Cr13涂层的1.49倍。

参考文献

- [1] TILLMANN W, VOGLI E, BAUMANN I, et al. Influence of the HVOF Gas Composition on the Thermal Spraying of WC-Co Submicron Powders ($-8+1 \mu\text{m}$) to Produce Superfine Structured Cermets Coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(6): 924—932.
- [2] 周小平, 胡心彬, 王钰. 反应火焰喷涂三元硼化物金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 7—9. ZHOU Xiao-ping, HU Xin-bin, WANG Yu. Microstructures and Properties of Mo_2FeB_2 Cermets Coating by Reactive Flame Spraying [J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 7—9.
- [3] 罗来马, 刘少光, 俞佳, 等. 高速电弧喷涂 $\text{FeMnCr}/\text{Cr}_3\text{C}_2$ 涂层抗高温冲蚀磨损性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 39(2): 234—237. LUO Lai-ma, LIU Shao-guang, YU Jia, et al. High-temperature Erosion Behavior of High-velocity Arc-spraying $\text{FeMnCr}/\text{Cr}_3\text{C}_2$ Coatings [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 39(2): 234—237.
- [4] 傅斌友, 贺定勇, 赵力东, 等. 电弧喷涂铁基非晶涂层的结构与性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(4): 53—56. FU Bin-you, HE Ding-yong, ZHAO Li-dong, et al. Microstructure and Properties of Arc Sprayed Coatings Containing Fe-based Amorphous Phase [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(4): 53—56.
- [5] JIAN Jun-fang, ZHU Xin-li, YAO Wu-shi. Microstructure and Properties of TiB_2 Containing Coatings Prepared by Arc Spraying [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 3849—3858.
- [6] YILBAS B S, SUNAR M, GASEM Z, et al. Laser Gas Assisted Nitriding and Tin Coating of Ti-6Al-4V Alloy: Experi-

- mental and Numerical Investigation of Mechanical Properties [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (3): 1199—1208.
- [7] KANG Jia-jie, WANG Cheng-biao, WANG Hai-dou, et al. Characterization and Tribological Properties of Composite 3Cr13/FeS Layer [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 1927—1932.
- [8] 黄燕滨, 邵新海, 宋高伟, 等. 陶瓷涂层性能影响因素及工艺优化研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(2): 90—93.
HUANG Yan-bin, SHAO Xin-hai, SONG Gao-wei, et al. Research of Influencing Factors on Performance and Process Optimization of Ceramic Coating [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(2): 90—93.
- [9] VERNON E. Buchanan. Solidification and Microstructural Characterization of Iron-chromium Based Hardfaced Coatings Deposited by SMAW and Electric Arc Spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 3638—3646.
- [10] KIRCHGABNER M, BADISCH E, FRANCK F. Behaviour of Iron-based Hardfacing Alloys under Abrasion and Impact [J]. Wear, 2008, 265: 772—779.
- [11] 张洪兵, 王艳燕, 张忠礼, 等. 电弧喷涂马氏体不锈钢涂层耐磨性[J]. 沈阳工业大学学报, 2009, 31(4): 388—391.
ZHANG Hong-bing, WANG Yan-yan, ZHANG Zhong-li, et al. Wear Resistance of Arc Sprayed Martensitic Stainless Steel Coating [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2009, 31(4): 388—391.
- [12] 黄林兵, 余圣甫, 邓宇, 等. 电弧喷涂 4Cr13 涂层预处理工
- 艺及组织与性能研究[J]. 表面技术, 2010, 39(6): 26—28.
- HUANG Lin-bin, YU Sheng-fu, DENG Yu, et al. Study on Pretreatment Process and Microstructure and Properties of 4Cr13 Arc Spraying Coatings [J]. Surface Technology, 2010, 39(6): 26—28.
- [13] DENG Yu, YU Sheng-fu, XING Shu-le, et al. Abrasive Resistance of Arc Sprayed Carbonitride Alloying Self-shielded Coatings [J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 382—387.
- [14] 张忠礼, 赵娇玉. 电弧喷涂马氏体不锈钢涂层残余应力分析[J]. 沈阳工业大学学报, 2009, 31(5): 504—507.
ZHANG Zhong-li, ZHAO Jiao-yu. Residual Stress in Arc Sprayed Martensitic Stainless Steel Coating [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2009, 31(5): 504—507.
- [15] 曹维成, 安耿, 刘高杰. 碳/氮化钼的性能、应用及制备[J]. 中国钼业, 2006, 30(5): 45—49.
CAO Wei-cheng, AN Geng, LIU Gao-jie, et al. The Properties, Applications and Preparation for Carbon and Molybdenum Nitride [J]. China Molybdenum Industry, 2006, 30(5): 45—49.
- [16] 路春娥. 过渡金属碳化物、氮化物和硼化物在电子工业中的应用[J]. 电子器件, 1999, 22(3): 216—222.
LU Chun-er. Applications in Electronic Industry for Transition Metal Carbides, Nitride and Boride [J]. Electronic Devices, 1999, 22(3): 216—222.

(上接第14页)

- [3] EADIE D T, ELVIDGE D, OLDKNOW K. The Effects of Top of Rail Friction Modifier on Wear and Rolling Contact Fatigue: Full-scale Rail-wheel Test Rig Evaluation, Analysis and Modeling [J]. Wear, 2008, 265: 1363—1327.
- [4] ALFREDSSON B. A Study on Contact Fatigue Mechanisms [D]. Stockholm: Department of Solid Mechanics, Royal Institute of Technology, 2000.
- [5] OLSSON M. Contact Fatigue and Tensile Stresses [C]//Engineering Against Fatigue. Sheffield: AA Balkema, 1999: 651—657.
- [6] 江晓禹, 金学松. 轮轨接触表面有液态介质时的接触问题研究[J]. 工程力学, 2005, 22(2): 27—32.
JIANG Xiao-yu, JIN Xue-song. The Analysis of Rail Wheel Contact Surface with Liquid [J]. Engineering Mechanics, 2005, 22(2): 27—32.
- [7] 江晓禹, 金学松. 考虑表面微观粗糙度的轮轨接触弹塑性分析[J]. 西南交通大学学报, 2001, 36(6): 588—590.
JIANG Xiao-yu, JIN Xue-song. Elastic-plastic Analysis of Contact Problems of Wheel-rail with Surface Micro-roughness [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2001, 36(6): 588—590.
- [8] 江晓禹, 金学松. 轮轨间的液态介质和表面微观粗糙度对接触表面疲劳损伤的影响[J]. 机械工程学报, 2004, 40(8): 18—23.
JIANG Xiao-yu, JIN Xue-song. Influence of Liquid and Micro-roughness on the Fatigue of Wheel-rail Contact [J]. Journal of Mechanical Strength, 2004, 40(8): 18—23.
- [9] 金学松, 张雪珊, 张剑. 轮轨关系研究中的力学问题[J]. 机械强度, 2005, 27(4): 408—418.
JIN Xue-song, ZHANG Xue-shan, ZHANG Jian. Mechanics in Performance of Wheel-rail [J]. Journal of Mechanical Strength, 2005, 27(4): 408—418.
- [10] 王文健, 刘启跃. PD3 和 U71Mn 钢轨疲劳裂纹扩展速率研究[J]. 机械强度, 2007, 29(6): 1026—1029.
WANG Wen-jian, LIU Qi-yue. Study on Fatigue Crack Growth Rate of PD3 and U71Mn Rail Steel [J]. Journal of Mechanical Strength, 2007, 29(6): 1026—1029.