

Fe-Cr-C-B-Nb 堆焊合金的显微组织和耐磨性

刘政军, 勾健, 贾华, 苏允海

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘要: 采用明弧自保护法制备 Fe-Cr-C-B-Nb 系耐磨堆焊合金, 借助光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等手段, 分析堆焊层中的物相组成, 探究熔池中硬质相析出顺序, 研究 B 和 Nb 元素含量对其显微组织和耐磨性影响. 结果表明, 制备的堆焊合金显微组织为马氏体 + 残余奥氏体 + $M_{23}(C, B)_6$ + NbC, NbC 先于 $M_{23}(C, B)_6$ 生成. 当堆焊层中 B 元素含量为 0.21%, Nb 元素含量为 1.44% 时, 可以使堆焊合金有较高的硬度和耐磨性. 洛氏硬度可达 $69 \text{ HRC} \pm 1.5 \text{ HRC}$, 磨损量为 0.037 6 g. 过量的 B 元素不利于 NbC 析出, 而使 Nb 元素固溶强化硼化物和基体. 耐磨性试验结果表明, $M_{23}(C, B)_6$ 和 NbC 两种硬质相显著改善了 Fe-Cr-C-B-Nb 系堆焊合金的耐磨性.

关键词: 药芯焊丝; 明弧堆焊; Fe-Cr-C-B-Nb; 耐磨性; 显微组织

中图分类号: TG 406 文献标识码: A doi:10.12073/j.hjxb.2018390072

0 序 言

工业的快速发展对各种耐磨材料提出了更高的要求^[1]. 以 Fe-Cr-C 体系为基础的堆焊合金, 是现代耐磨领域的研究热点. 耐磨材料的性能与材料中硬质相的种类和分布密切相关^[2-3]. B 元素是国内富有元素, 价格低廉且稳定, 在堆焊合金中加入 B 元素可以改变初生碳化物与硼化物大小及分布形态. Eroglu^[4] 认为含硼合金的凝固相变过程为 $L \rightarrow L + \text{初生 } Fe_2B \rightarrow \text{共晶}(\gamma\text{-Fe} + Fe_2B) + \text{初生 } Fe_2B \rightarrow \text{共晶}(\alpha\text{-Fe} + Fe_2B) + \text{初生固溶体}$, 其组织的形态是 B 原子优先扩散到胞状或者树枝状初生固溶体晶界处而形成网状或树枝状硼化物. 该硼化物硬度高, 脆性大, 易产生裂纹, 胞状固溶体软, 耐磨性一般. 刘大双等人^[5] 研制了一种无渣含 Nb 元素自保护药芯焊丝, 认为 Nb 元素在焊接过程中形成碳化物质点, 一方面增加了含 Nb 元素硬质相, 另一方面对碳化铬形成造成影响. 同时, 铌的碳化物熔点高, 硬度高, 是十分理想的耐磨材料. 如何调节焊丝中元素的配比, 得到适宜的强化相来提高强度和耐磨型, 是急需解决的问题. 受上述观点启发, 该试验拟在传统的 Fe-Cr-C 合金体系基础上对药芯焊丝的组分进行优化, 加入 B, Nb 两种强化元素, 原位生成了 NbC 和 $M_{23}(C, B)_6$ 两种硬质相, 对堆焊层的显微组织、硬度和耐磨性进行了系统的分析, 探讨了不同 B, Nb 元素对比对堆焊层显微组织和耐磨性的影响.

1 试验方法

药芯焊丝由药粉和包裹药粉的钢带组成. 钢带材料为 H08A(10 mm × 0.3 mm). 药粉配方的设计方法为在 Fe-Cr-C 合金体系基础上, 调节硼铁和铌铁的含量. 采用质量分数(下同)B 元素含量为 18% 的硼铁粉, 纯度大于 99% 的石墨, Cr 元素含量为 66.9% 的高碳铸铁粉, Nb 元素含量为 65% 的铌铁. 其中 Cr 和 C 元素的含量分别固定为 25% 和 10%. 先固定焊丝中 B 的含量为 1.5%, 分别调节 Nb 元素的含量为 3%, 3.6%, 4.2%, 4.8%, 5.4%. 试样依次编号 1~5. 通过硬度和磨损试验确定最优的 Nb 元素含量, 再固定 Nb 元素的含量为 4.8%, 分别调节 B 元素的质量分数为 0.5%, 1%, 2%. 试样依次编号为 6~8. 将上述粉末按配比混合均匀, 烘干. 焊丝由药芯焊丝成形机和拉丝机制成, 直径为 $\phi 2.8 \text{ mm}$.

采用埋弧焊机在 Q235 钢板上明弧堆焊三层. 具体焊接参数为电弧电压 25~30 V, 焊接电流 180~200 A, 焊接速度 10 mm/s, 焊丝伸出长度 15 mm. 采用洛氏硬度计测量堆焊层的硬度, 随机选取 5 点, 测量其平均值, X 射线衍射仪进行物相分析, 衍射范围 $20^\circ \sim 100^\circ$. 采用光学显微镜和扫描电镜观察堆焊层形貌. 采用能谱仪进行面扫描测试, 分析元素分布. 显微硬度计分析堆焊层中硬质相的硬度, 试验加载时间 10 s, 施加的载荷为 0.98 N. 在堆焊层表面钻取金属屑, 进行化学成分分析. 在磨料磨损试验机上对试样进行磨粒磨损试验, 并通过扫描电镜观察其磨损形貌. 试验参数见表 1.

表 1 磨粒磨损试验参数

Table 1 Abrasive wear test parameters

橡胶轮直径 d/mm	橡胶轮转速 $n/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	胶轮表面压力 p/MPa	磨损时间 t/min
150	240	1.5	3

2 试验结果与讨论

2.1 堆焊层硬度和磨损量

为了研究药芯焊丝中 B, Nb 元素添加量对堆焊层耐磨性能的影响, 分别对堆焊层的宏观硬度和磨损量进行了分析. 先固定 B 元素的含量为 1.5%, 调节 Nb 元素的含量. 由图 1a 可知, 随着 Nb 元素含量的增加, 堆焊层硬度先升高再下降, 磨损量不呈线性变化, 在 Nb 元素含量 4.8% 时, 磨损量最低达到 0.037 6 g. 再固定 Nb 元素的含量为 4.8%, 调节 B 元素的含量. 由图 1b 可知, 当 B 元素的含量在 0.5% ~ 1.5% 范围内时, 堆焊层的硬度随 B 含量的增大而增大, 从 54 HRC \pm 1.2 HRC 增加到 69 HRC \pm 1.5 HRC. 耐磨性提高, 磨损量降低, 从 0.096 5 g 减

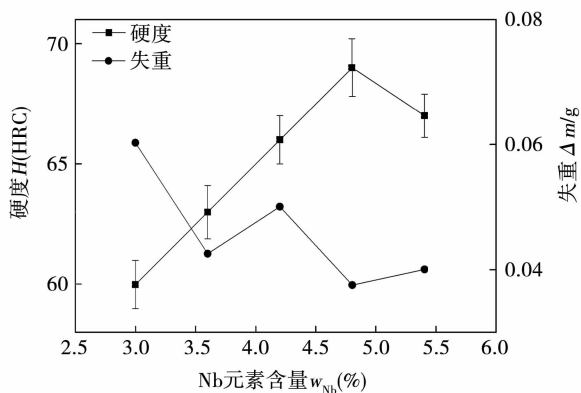
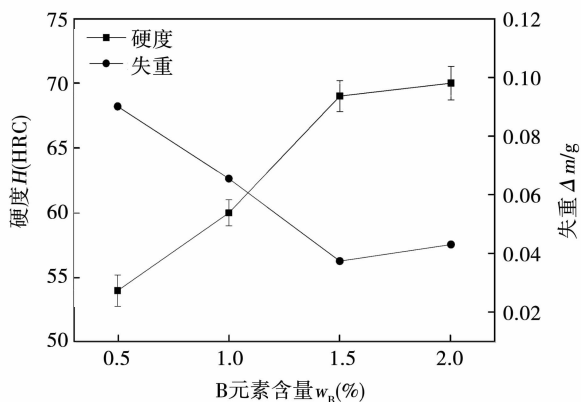
(a) Nb 元素含量对堆焊层性能的影响 ($w_{\text{B}}=1.5\%$)(b) B 元素含量对堆焊层性能的影响 ($w_{\text{Nb}}=4.8\%$)

图 1 Nb, B 元素含量对堆焊层力学性能的影响

Fig. 1 Effect of B, Nb content on mechanical properties of surfacing layer

少到 0.037 6 g. 当 B 元素含量超过 1.5% 时, 焊接接头强度虽然继续升高, 但焊缝表面开裂严重, 耐磨性下降.

2.2 堆焊层显微组织

图 2 是 4 号 (B 元素含量 1.5%, Nb 元素含量 4.8%) 和 8 号 (B 元素含量 2%, Nb 元素含量 4.8%) 试样堆焊层 XRD 衍射分析图谱. 由图 2 可知, 4 号试样基体由马氏体和残余奥氏体组成, 同时原位合成了 NbC 和 $M_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 两种硬质相. 8 号试样组织由奥氏体 + $M_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 构成.

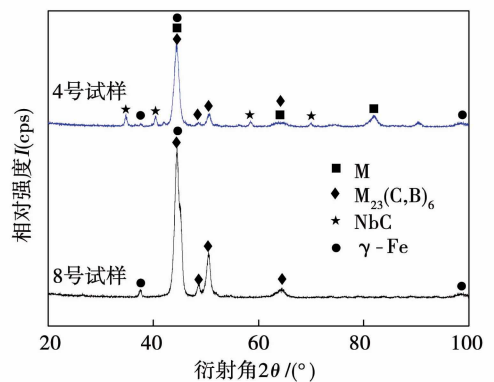


图 2 4 号和 8 号试样堆焊层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of surfacing layer on sample 4 and 8

综合图 1 和图 2 的数据可以发现, 只有在 B 元素含量为 1.5%、Nb 元素含量 4.8% 时, 堆焊层的综合性能达到最优. 此条件下, 原位生成了 NbC 和 $M_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 两种硬质相, 具有很高的显微硬度. 两种硬质相在堆焊层中大量弥散分布能够大幅提高材料表面硬度. 在磨损过程中, 这些碳化物硬质相起到了钉扎骨架的作用, 提高了摩擦接触面的强度, 降低了磨损量, 从而优化了堆焊层的性能.

图 3 为几种堆焊合金试样的金相显微形貌. 在 1 号试样中, 堆焊层主要由基体和网格状树枝晶组成. 随着 Nb 元素含量的不断增加, 4 号试样基体中析出亮白色的规则四边形. 对比 6 号和 8 号试样可以看出, B 元素含量的不断增加导致网格状树枝晶不断粗大, 同时弥散分布的白色颗粒相逐渐消失. 结合 XRD 初步推断, 网格状组织为 $M_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, 白色颗粒为 NbC. 只有 B 和 Nb 元素在适当的配比时, 才能同时析出 NbC 和 $M_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 两种硬质相.

图 4 为 4 号、8 号试样堆焊层的扫描形貌. 表 2 为 3 种不同区域的显微硬度和能谱分析结果, 可以看出两种硬质相的分布情况. 4 号试样中形状规则的 NbC (2 045 HV) 弥散分布在基体中, 碳化物 (1 105 HV) 偏聚于晶界. Nb 元素在规则四边形上

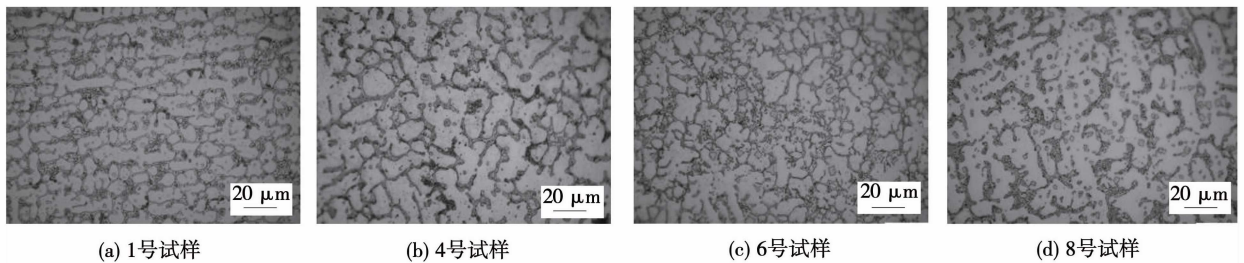


图 3 试样的金相组织形貌
Fig. 3 Optical micrographs for samples

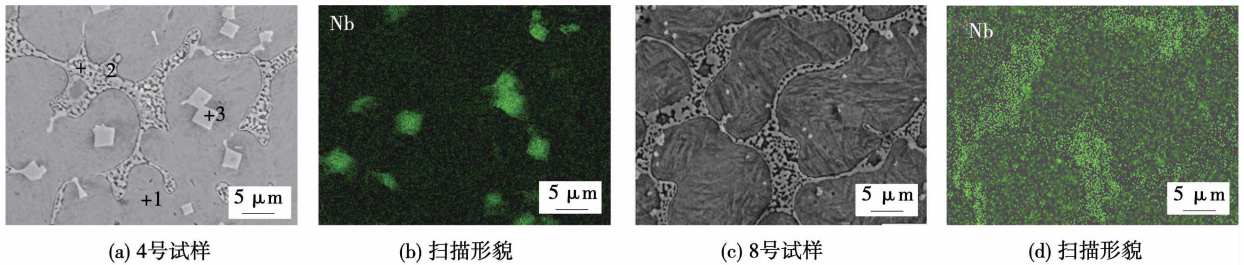


图 4 4 号、8 号试样的扫描形貌
Fig. 4 SEM morphology of 4, 8

表 2 电镜能谱分析结果和堆焊合金组织的显微硬度
Table 2 Result of EDS analysis and micro-hardness of hardfacing alloys

位置	化学成分(质量分数,%)				显微硬度 $H(HV)$	
	C	B	Nb	Fe 及其它	实测值	平均值
1	11.53	—	—	88.47	530 ~ 645	637
2	10.08	12.34	—	77.58	1 009 ~ 1 112	1 105
3	17.30	—	78.11	4.59	2 042 ~ 2 050	2 045

富集. NbC 的沉淀析出包括以下两个环节:一是 Nb, C 元素在熔池中扩散和聚集,达到 NbC 的界面化学反应;二是 NbC 的形核和长大. 铌作为强碳化物形成元素,堆焊层中的熔融状态下的 C 原子不断向 Nb 原子靠拢、堆砌,形成 NbC,伴随着不断的凝固, NbC 镶嵌在基体中不断形核长大. NbC 熔点 $3\ 480\ ^\circ\text{C}$ 远高于 $M_{23}(C, B)_6$ 的熔点 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 优先形成. 其中,一部分 C 原子被 NbC 吸收,使 $M_{23}(C, B)_6$ 析出动力不足,呈断续分布;另一部分 C 原子扩散到 $\gamma\text{-Fe}$ 中,随着不断冷却,富碳 $\gamma\text{-Fe}$ 向马氏体转变. 因此,含 NbC 组分的凝固过程为: $L \rightarrow L + NbC \rightarrow L + NbC + M_{23}(C, B)_6 \rightarrow \gamma\text{-Fe} + NbC + M_{23}(C, B)_6 \rightarrow M + \gamma\text{-Fe} + NbC + M_{23}(C, B)_6$.

在 8 号试样中,改变了 B, Nb 元素的配比,形状规则的 NbC 消失,由硼化物等硬质相构成的共晶组织数量逐渐增多. 硼化物经历长大和粗化过程,因而颗粒粗大且分布不均匀. 粗大的 $M_{23}(C, B)_6$ 型硼化物中固溶大量的 C 原子,熔池中自由碳含量的降低,降低了奥氏体的淬硬性,阻碍了 $\gamma\text{-Fe}$ 向马氏体

转变,马氏体数量减少,奥氏体成为基体主要成分,这与前文 XRD 结果相符. 硼化物偏聚于一次奥氏体基体上,产生的低熔点共晶和脆化显著减弱了晶界结合力,助长了结晶裂纹产生. 因此,高硼合金的凝固过程可概括为 $L \rightarrow L + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} + M_{23}(C, B)_6$.

由图 4b 可知, Nb 元素弥散分布. 表 3 为堆焊层中熔敷金属化学成分. 可以推断 Nb 元素产生了固溶. 其中,一部分 Nb 原子固溶到奥氏体基体中,使奥氏体产生明显晶格畸变,产生固溶强化作用. 此外,还有部分 Nb 原子会进入 $M_{23}(C, B)_6$ 型硼化物中. 值得注意的是, Nb 元素在硼化物中分布较密集,由于 Nb 原子尺寸与 Fe 原子相差 15%,可见 Nb 原子更易进入硼化物中置换 Fe, Cr 原子. 因此, Nb 元素在堆焊层中有两种存在形式:固溶在基体和硼化物中或形成特殊碳化物 (NbC). 堆焊过程中 Nb 和 C 元素的含量都会影响堆焊层中固溶 Nb 元素的量,进而影响变诱导析出的孕育期^[6]. 在熔池冷却过程中,硼化物生成吸收了大量的 C 元素,熔池中剩余 C 元素含量降低, NbC 析出所需的孕育期较

长,析出速度降低,因此析出量大大降低.此外,Nb元素在奥氏体中具有一定的溶解度,并不是所有的Nb原子都会在熔池冷却过程中析出,而是只有过饱和的那一部分Nb原子才能参与生成NbC.因此,在加入Nb元素含量相同的条件下,熔池中剩余C元素含量越低,Nb元素固溶量越大.综合硬度和磨损曲线可知,Nb元素的两种存在形式对堆焊层的硬度和磨损有不同作用.Nb元素固溶强化硼化物和基体可提高硬度,但耐磨性较差.原位生成NbC和 $M_{23}(C,B)_6$ 两种硬质相,可以提高堆焊层的综合性能.

表3 堆焊熔敷金属的化学成分(质量分数,%)

Table 3 Chemical compositions of hardfacing alloy layer

编号	C	Cr	B	Nb	Fe
4	1.40	12.07	0.21	1.44	余量
8	1.66	14.36	0.53	1.21	余量

2.3 堆焊层磨损形貌

图5为不同试样的磨痕形貌.1号试样的磨痕粗大,出现大量的凹坑和沟槽,堆焊层中硬质相数量较少,只含有少量的 $M_{23}(C,B)_6$ 分布在晶界,不能起到保护基体的效果.4号试样的磨痕较浅且犁沟较少,有级微小的剥落,表明了堆焊层优良的抗磨损能力.这是因为作为耐磨质点NbC与 $M_{23}(C,B)_6$ 共同构筑了耐磨骨架,起到了联合强化的作用.6号试样的划痕细小密集,这与NbC数量的减少密切相关.8号试样出现了硬质相的成块脱落,B元素含量的不断增加导致 $M_{23}(C,B)_6$ 型硼化物不断长大粗化.其与基体的结合强度下降,导致了硬质相的成块脱落,脱落后的硬质相被压入更软的奥氏体基体

产生显微切削,降低了耐磨性.因此,4号试样(堆焊层中B元素含量0.21%、Nb元素含量1.44%)耐磨性能最佳.

3 结 论

(1) 适当的B、Nb元素配比可以优化Fe-Cr-C-B-Nb堆焊层的综合性能.当堆焊层中B元素含量0.21%、Nb元素含量1.44%时,原位生成了NbC和 $M_{23}(C,B)_6$ 两种硬质相,堆焊层硬度到达 $69 \text{ HRC} \pm 1.5 \text{ HRC}$,磨损量仅为 0.0376 g .

(2) 当B元素含量适当时,NbC先于 $M_{23}(C,B)_6$ 生成,其凝固过程为 $L \rightarrow L + \text{NbC} \rightarrow L + \text{NbC} + M_{23}(C,B)_6 \rightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{NbC} + M_{23}(C,B)_6 \rightarrow M + \gamma\text{-Fe} + \text{NbC} + M_{23}(C,B)_6$.

(3) B元素含量增加,对Nb元素的固溶量有显著影响.硼化物生成吸收大量C元素,使熔池中剩余C元素含量降低,Nb元素固溶量增加,抑制了NbC生成,降低了耐磨性.

参考文献:

- [1] 马立,胡绳荪,申俊琦.退火工艺对26%Cr超级铁素体不锈钢组织性能的影响[J].材料热处理学报,2015,36(11):132-137.
Ma Li, Hu Shengsun, Shen Junqi. Effect of hot property treatment process on microstructure and of 26% Cr super ferritic stainless steel[J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(11): 132-137.
- [2] 龚建勋,肖逸峰,张清辉,等. Fe-C-Cr-V高铬堆焊合金的 M_7C_3 型碳化物及耐磨性[J]. 焊接学报,2010,31(1):33-36.
Gong Jianxun, Xiao Yifeng, Zhang Qinghui, et al. M_7C_3 -type carbide and abrasion resistance of Fe-C-Cr-V high chromium hardfacing alloys[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(1): 33-36.
- [3] 宗琳,刘政军,李乐成.多元陶瓷复合相显微组织对耐磨性能的影响[J]. 焊接学报,2012,33(2):61-64.
Zong Lin, Liu Zhengjun, Li Lecheng. Effect of microstructure on wear resistance for multiple ceramic phases[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(2): 61-64.
- [4] Eroglu M. Boride coatings on steel using shielded metal arc welding electrode: microstructure and hardness[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(16): 2229-2235.
- [5] 刘大双,刘仁培,邱悦,等.无渣含铌自保护堆焊药芯焊丝的研制[J]. 焊接学报,2012,33(9):73-76.
Liu Dashuang, Liu Renpei, Qiu Yue, et al. Development of slag-free self-shielded flux cored wire with niobium addition for hardfacing[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(9): 73-76.
- [6] 曹雅彬.高Nb微合金钢中Nb的溶解/析出及其对组织演变影响的研究[D].秦皇岛:燕山大学,2012.

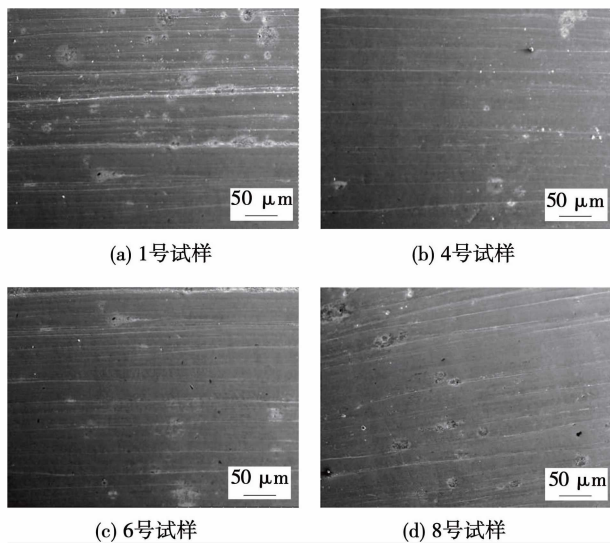


图5 不同试样的磨痕形貌

Fig. 5 Morphology of wear scars with different sample

作者简介:刘政军,男,1961年出生,教授,博士研究生导师.主要从事焊接冶金、特种焊接材料和表面强化等方面的研究.发表论文100余篇. Email: Liuzhengjun1962@163.com

通讯作者:勾健,男,硕士. Email: 407880126@qq.com