

Nb/Ti 对 Fe-7Cr-C-Nb-Ti 堆焊合金的组织演变及耐磨性能的影响

宗琳^{1a}, 马亚琳^{1a}, 李立伟^{1a}, 胡祚华^{1a}, 王明², 贾华³, 龙日升^{1b*}

(1. 沈阳化工大学 a. 机械与动力工程学院 b. 装备可靠性研究所, 沈阳 110142; 2. 中建安装集团有限公司, 南京 210000; 3. 大连海洋大学 机械与动力工程学院, 辽宁 大连 116023)

摘要: **目的** 探究不同 Nb/Ti 对 Fe-7Cr-C-Nb-Ti 系堆焊合金组织与耐磨性能的影响。**方法** 采用等离子堆焊技术在 20 钢板上制备 5 组 Nb/Ti 原子比分别为 0.5 : 1、1 : 1、1.5 : 1、2 : 1 及 2.4 : 1 的 Fe-7Cr-C-Nb-Ti 系堆焊合金, 借助热力学分析、XRD 及 SEM 等手段分析堆焊层的物相和组织结构; 利用硬度及磨粒磨损试验手段测试堆焊层的显微硬度和耐磨性能。**结果** 随着 Nb/Ti 增大, 堆焊层组织逐渐从亚共晶结构 (α -(Fe-Cr)+网状共晶 M_7C_3 +(Nb,Ti)C) 转变为近共晶结构 ($M+A'+(Nb,Ti)C+M_7C_3+NbC_{(script)}$), 最后转变为过共晶结构 (马氏体、奥氏体基体、大量初生(Nb,Ti)C 和少量二次 NbC、 $M_{23}C_6$)。堆焊层组织中初生(Nb,Ti)C 数量逐渐增多, 其形态在 Nb/Ti=0.5 : 1~2 : 1 范围内呈颗粒状, 当 Nb/Ti 增大到 2.4:1 时转变为枝晶状和团簇状; 共晶 M_7C_3 数量逐渐减少, 当 Nb/Ti=2.4 : 1 时, M_7C_3 相消失, 同时堆焊层中形成少量的 $M_{23}C_6$ 。堆焊层的硬度和耐磨性先增加后又降低, 这与基体、初生(Nb,Ti)C 及共晶 M_7C_3 的体积分数和形态变化密切相关。**结论** Nb/Ti 为 2 : 1 的堆焊合金表现出最高的硬度(728.4HV0.5)和最低的磨损质量(仅为 0.209 1 g), 磨损表面更光滑, 未出现明显的沟槽, 磨粒侵入量最小。其原因是低碳马氏体基体和大量尺寸适中的颗粒状初生(Nb,Ti)C 硬质颗粒的强化, 以及合金组织中总碳化物和共晶碳化物数量之间具有良好的平衡, 合金的耐磨性能比 Nb/Ti=2.4 : 1 时提高了约 3.1 倍。

关键词: Fe-7Cr-C-Nb-Ti 合金; 等离子堆焊; Nb/Ti; (Nb,Ti)C; 组织演变; 耐磨性

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2026)05-0170-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2026.05.014

Influence of Nb/Ti on Microstructure Evolution and Wear Properties of Fe-7Cr-C-Nb-Ti Cladding Alloys

ZONG Lin^{1a}, MA Yalin^{1a}, LI Liwei^{1a}, HU Zuohua^{1a}, WANG Ming², JIA Hua³, LONG Risheng^{1b*}

(1. a. School of Mechanical and Power Engineering, b. Institute of Equipment Reliability, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. China Construction Industrial & Energy Engineering Company, Nanjing 210000, China; 3. School of Mechanical and Power Engineering, Dalian Ocean University, Liaoning Dalian 116023, China)

收稿日期: 2025-02-10; 修订日期: 2025-05-13

Received: 2025-02-10; Revised: 2025-05-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51901141); 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (LJKMZ20221108)

Fund: National Natural Science Foundation of China Youth Fund Project (51901141); Liaoning Provincial Department of Education Basic Research Project for Higher Education Institutions (LJKMZ20221108)

引文格式: 宗琳, 马亚琳, 李立伟, 等. Nb/Ti 对 Fe-7Cr-C-Nb-Ti 堆焊合金的组织演变及耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2026, 55(5): 170-178.

ZONG Lin, MA Yalin, LI Liwei, et al. Influence of Nb/Ti on Microstructure Evolution and Wear Properties of Fe-7Cr-C-Nb-Ti Cladding Alloy [J]. Surface Technology, 2026, 55(5): 170-178.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: In the fields of mining, metallurgy, and ore transportation, components such as cutting teeth and scraper conveyors are subject to severe abrasive wear, imposing extremely high demands on surface wear resistance. To enhance the reliability of equipment, plasma cladding technology with high bonding strength, high alloying capability, and production efficiency has become the preferred process for repairing wear-resistant components. Fe-Cr-C series cladding alloys are widely used due to their excellent wear resistance and cost-effectiveness. However, hypereutectic alloys suffer from insufficient crack resistance and low toughness, while hypoeutectic alloys, although more ductile, have inferior wear resistance due to the morphology of carbides. To improve the wear resistance of hypoeutectic alloys, alloy elements such as Nb and Ti are often added to strengthen the matrix and carbides and optimize the microstructure. NbC and TiC, as hard alloy reinforcing phases, have high hardness and good thermal stability, but also have drawbacks such as low fracture toughness of TiC and poor bonding at the NbC/Fe interface. Nevertheless, these issues can be mitigated by forming composite carbides, which exhibit superior comprehensive properties compared with individual carbides. This study aims to introduce Nb and Ti elements into hypoeutectic Fe-7Cr-C series alloys using plasma cladding technology. By changing the Nb/Ti atomic ratio, it explores the influence mechanism of these elements on the microstructure and properties of (Nb,Ti)C reinforced Fe-7Cr-C-Nb-Ti series cladding layers. The primary goal is to address the issues of low hardness and poor wear resistance in hypoeutectic Fe-7Cr-C series cladding alloys to meet the higher performance requirements for wear resistance in mechanical components. In the experiment, 20 steel plates are used as the substrate. Five groups of cladding alloy powders with different Nb-to-Ti atomic ratios are prepared and cladded via plasma cladding technology. Various techniques, including thermodynamic analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), microhardness testing, and abrasive wear testing, are employed to comprehensively evaluate the microstructure and mechanical properties of the cladding alloys under different Nb/Ti ratios. The results show that as the Nb/Ti ratio increases, the microstructure of the cladding layer gradually transforms from a hypoeutectic structure (α -(Fe-Cr) + network eutectic M_7C_3 + (Nb,Ti)C) to a near-eutectic structure (M + A' + (Nb,Ti)C + M_7C_3 + NbC_(script)), and finally to a hypereutectic structure (martensite, austenite matrix, a large amount of primary (Nb,Ti)C, and a small amount of secondary NbC and $M_{23}C_6$). During this process, the quantity of (Nb,Ti)C in the cladding layer continuously increases, with its morphology being granular in the range of Nb/Ti = 0.5 : 1 to 2 : 1, and transforming into dendritic and clustered shapes at Nb/Ti = 2.4 : 1. Simultaneously, the amount of M_7C_3 gradually decreases until it disappears, with a small amount of $M_{23}C_6$ precipitating in the cladding layer. The microhardness and wear resistance of the cladding layer first increases and then decreases with the Nb/Ti ratio. When Nb/Ti = 2 : 1, the alloy exhibits the best performance, with a microhardness of 728.4HV0.5 and the lowest wear loss (0.209 1 g). This phenomenon is attributed to the synergistic strengthening effect of the low-carbon martensite matrix and a large number of appropriately sized granular primary (Nb,Ti)C hard particles, as well as a good balance between the total amount of carbides and eutectic carbides in the alloy microstructure, which improves the wear resistance of the alloy by approximately 3.1 times compared with when Nb/Ti = 2.4 : 1.

KEY WORDS: Fe-7Cr-C-Nb-Ti alloy; plasma cladding; Nb/Ti; (Nb,Ti)C; microstructure evolution; wear resistance

在采矿、冶金以及矿石运输等领域,许多零部件(譬如截齿、铲板、刮板输送机及皮带输送机等)的工作过程需长期与尖锐坚硬的物料接触并存在相对运动,对接触表面的耐磨性提出了非常高的要求。因此有必要采用先进的、经济可行的技术来提高设备磨损部件的可靠性。通过等离子堆焊工艺可实现堆焊层与母材之间的良好结合及堆焊层高合金化,且生产率高、堆焊层厚度大、使用方便,在工程上常用于修复耐磨损部件^[1-2]。Fe-Cr-C系堆焊合金因其良好的耐磨性和经济性常被开发用于耐磨堆焊材料^[3-5]。过共晶Fe-Cr-C系堆焊合金虽具有较高的耐磨粒磨损性能,但其抗裂性不足,韧性偏低;相比之下,亚共晶Fe-Cr-C系堆焊合金中(Fe,Cr)₇C₃碳化物通常呈断续网状或条状沿晶析出,因此韧性较好^[6],但网状或条

状碳化物对磨粒切削运动的阻碍作用不强,因而耐磨性低于过共晶Fe-Cr-C系堆焊合金。为了保留亚共晶Fe-Cr-C系堆焊合金的高韧性而提高其耐磨性,通常向合金粉末中添加Mo、Ti、Nb、V等合金元素^[7-9],从而实现合金化,强化基体及共晶碳化物,进而提升合金的硬度和耐磨性。

NbC与TiC是常见的硬质合金增强相,它们因其硬度高、热稳定性好、耐磨性好及价格低廉等优点,在材料强化中得到了广泛的应用^[10-11]。然而,它们也存在一些显著的缺点:如TiC断裂韧性低^[12];NbC/Fe界面的应变能较高,其界面能为负值^[13],反映NbC与Fe基体结合不理想。鉴于TiC与NbC具有相近的晶格常数并能实现完全互溶^[14],将适量TiC固溶于NbC中形成复合碳化物成为解决两者各自存在问题

的有效途径,且有研究发现复合碳化物堆焊层的性能优于单一碳化物堆焊层。Yang 等^[15]在 Fe-Cr13-C 堆焊合金中添加钛和铌,研究表明:钛、铌碳化物的形成可明显细化组织,贫化基体中的碳,显微组织转变为均匀分布的碳化物和坚韧的马氏体基体,有助于在堆焊合金中实现高硬度和高韧性的良好结合。Li 等^[16]研究了不同 Ti/Nb 原子比的(Ti,Nb)C 增强铁基复合堆焊层中(Ti,Nb)C 碳化物的形成机理,发现 Ti/Nb=1 时堆焊层的耐磨性最好。Zhao 等^[17]采用氩弧堆焊技术制备了(Nb,Ti)C 碳化物增强铁基合金,研究发现(Nb,Ti)C 碳化物中的 NbC 共价键是其高硬度的主要因素,且 Ti 的加入可提高(Nb,Ti)C 碳化物的硬度并改善了碳化物与基体的界面结合^[17-18]。

目前,关于(Nb,Ti)C 复合碳化物强化铁基堆焊合金的研究多集中在改变 Ti 含量方面,而对通过改变 Nb 含量来揭示不同 Nb/Ti 对 Fe-7Cr-C-Nb-Ti 堆焊层性能改善机理的研究未见报道。因此,本文采用等离子堆焊技术在亚共晶 Fe-7Cr-C 堆焊合金中引入 Nb、Ti 元素,通过改变 Nb/Ti,探究其对(Nb,Ti)C 增强 Fe-7Cr-C-Nb-Ti 堆焊层微观组织和性能的影响机理。

1 试验

1.1 材料与设备

试验在退火 20 钢基体上采用等离子堆焊技术制备 5 组不同 Nb/Ti 的 Fe-Cr-C-Nb-Ti 系堆焊合金层。退火 20 钢板尺寸为 100 mm×80 mm×12 mm,其表面在堆焊前用砂轮打磨干净。堆焊层所用合金粉末由高碳铬铁、铌铁、钛铁、石墨、铁粉、铝粉组成。设计药粉配方时,固定药粉中 Ti、Cr、C 的含量,按照 Nb、Ti 原子比分别为 0.5 : 1、1 : 1、1.5 : 1、2 : 1 及 2.4 : 1 的比例设计合金粉末,制作 5 组堆焊试样,堆焊试样成分见表 1。合金粉末在堆焊前采用模数为 2.68 的水玻璃作黏结剂预置在基体表面,厚度为 1.8~2 mm,待试板晾干后,分别经 10 min/50 ℃、10 min/100 ℃、1 h/200 ℃烘干。采用 DML-V02BD

型多功能等离子粉末堆焊机进行堆焊实验,其实验原理是:采用等离子弧为热源,通过等离子弧产生的高温将预制合金粉末熔化并与基材表层混合,合金粉末与基材材料在熔池中实现充分融合、扩散并凝固,最终在工件表面形成高性能的硬质合金层。堆焊工艺参数见表 2。

1.2 组织与性能检测方法

将堆焊后的焊材通过线切割技术加工成 15 mm×15 mm×10 mm 规格的金相试样。金相试样经过预磨、抛光、10% (体积分数) 硝酸酒精溶液腐蚀后,利用 FEI NOVA400 型扫描电镜进行堆焊层微观组织观察;利用布鲁克 D8 型衍射仪进行堆焊层物相分析;利用 MC010-HVS-20 型数显维氏硬度计进行堆焊层显微硬度测试;利用 MLS-225 湿砂橡胶轮式磨损试验机进行磨损试验,试验参数见表 3。用分度值 0.1 mg 的 TG328A 型分析天平称量,以磨损质量损失 ΔG 评价合金的耐磨性。试验结束后,将试样表面冲洗吹干,利用扫描电镜观察表面磨损形貌。

使用 JMatPro 软件的 GeneralSteel(通用钢)数据库对材料成分进行分析计算。通过 Thermodynamic Properties 模块中的 StepTemperature 功能,对材料在平衡状态下的相组成及析出物的数量和各析出物的元素含量进行详细分析。此模块依据 CALPHAD 方法进行计算,计算温度范围为 1 600~300 ℃,步长设置为 10 ℃,并纳入所有稳态相。

表 1 堆焊合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of cladding alloys
wt. %

Alloy	C	Cr	Nb	Ti	Al	Si	Fe
1 [#] (Nb/Ti=0.5 : 1)	1.73	6.65	1.44	2.32	2.01	1.48	Bal.
2 [#] (Nb/Ti=1 : 1)	1.81	6.67	2.85	2.37	1.96	1.53	Bal.
3 [#] (Nb/Ti=1.5 : 1)	1.79	6.63	4.29	2.29	1.94	1.58	Bal.
4 [#] (Nb/Ti=2 : 1)	1.71	6.72	5.77	2.42	1.94	1.45	Bal.
5 [#] (Nb/Ti=2.4 : 1)	1.77	6.64	7.15	2.34	2.03	1.56	Bal.

表 2 堆焊工艺参数
Tab.2 Parameters of cladding process

Transfer arc current/A	Powder feeding voltage/V	Arc weaving width /cm	Arc-to-workpiece distance/mm	Arc weaving frequency/min	Ionized gas/(m ³ ·h ⁻¹)	Protective gas/(m ³ ·h ⁻¹)
160	30	2.0	3	21	0.6	0.6

表 3 磨损试验参数
Tab.3 Wear test parameters

Rubber wheel rotational speed/(r·min ⁻¹)	Rubber wheel diameter/mm	Rubber wheel surface pressure/MPa	Quartz sand/(mesh)	Sand usage amount/kg	Wear time/min
240	150	1.5	20-50	1.5	3

2 结果与讨论

2.1 堆焊层物相分析

根据表 1 中的合金元素成分, 在平衡条件下对 5 组堆焊合金进行热力学模拟, 研究堆焊合金凝固过程及碳化物析出行为。经过热力学计算, 得到 5 组堆焊合金各主要平衡析出相的析出量与温度的关系, 如图 1 所示。堆焊合金 Nb/Ti 比为 0.5 : 1 时, 如图 1a 所示, 在其平衡相凝固过程中, 奥氏体相首先作为主要析出相存在, 温度冷却至 930 °C 时发生液相分解生成奥氏体与 M_7C_3 的共晶反应; 堆焊合金在 1 039 °C 至 900 °C 的温度范围内进一步冷却导致发生奥氏体相分解为铁素体相的共析反应, 直至 900 °C 以下奥氏体相完全转变为铁素体相。堆焊合金最终由铁素体相、 $M(C,N)$ 相及 M_7C_3 相组成。

随着 Nb/Ti 的增大, $M(C,N)$ 相中的 (Nb,Ti)C 因其较低的吉布斯自由能而成为主要析出的碳化物, 并在大约 1 600 °C 时开始析出, (Nb,Ti)C 的形成会消耗液相中的碳, 从而抑制了碳化物 M_7C_3 的析出, 导致在 Nb/Ti 为 1.5 : 1 的堆焊合金中的 M_7C_3 含量进一步降低, 如图 1c 所示。当 Nb/Ti 从 2 : 1 增加至 2.4 : 1 时, 见图 1d 和图 1e, 析出的 (Nb,Ti)C 含量显著增加, 进而使得液相中的碳含量进一步降低, 这种变化导致共晶碳化物 M_7C_3 的成核变得更加困难, 并且随着 Nb/Ti 的继续增大, M_7C_3 的析出量逐渐减少, 直至最终停

止析出。同时, M_7C_3 停止析出的温度也随着 Nb/Ti 的增大而不断升高, 随后当合金温度继续冷却到 550 °C 以下时, 熔池中开始析出碳化物 $M_{23}C_6$ 。

图 2 为 5 组堆焊合金 XRD 衍射结果。合金物相由铁素体(α -(Fe-Cr))基体、 M_7C_3 和 (Nb,Ti)C 硬质相构成。最强衍射峰位于 44.207° 的 M_7C_3 相(421)晶面和铁素体(110)晶面。随着 Nb/Ti 由 0.5 : 1 增大到 1.5 : 1, M_7C_3 相(202)晶面的特征衍射峰强度逐渐减弱, 表明其含量逐渐减少。当 Nb/Ti 为 2 : 1 时, M_7C_3 相衍射峰消失, 与此同时 (Nb,Ti)C 相(111)晶面和(200)晶面的特征衍射峰强度提高, Nb/Ti 达到 2.4 : 1 时衍射峰强度最高, 表明其形成数量最多。以上结果表明, 在堆焊过程中能够原位合成 (Nb,Ti)C。这是因为 NbC 和 TiC 具有相同的晶体结构(盐型)和相似的晶格参数($a_{TiC}=0.424$ nm, $a_{NbC}=0.447$ nm)。随着 Nb/Ti 增大, 碳化物中 Nb 含量占主导的作用逐渐增强, (Nb,Ti)C 碳化物的晶格常数($a_{(Nb,Ti)C}=0.446$ nm)接近 NbC 碳化物的晶格常数。

2.2 堆焊层显微组织分析

图 3 为 5 组试样堆焊层显微组织 SEM 形貌。图 3a 和图 3b 分别为合金 1 和合金 2 的显微组织形貌, 可以看出堆焊合金为亚共晶组织, 由白亮的共晶组织相、颗粒状碳化物及深灰色基体所组成。EDS 能谱分析结果(见图 4, 表 4)显示白亮色共晶组织主要由 Fe、Cr 和 C 元素所组成, 结合 XRD 结果可以确定其

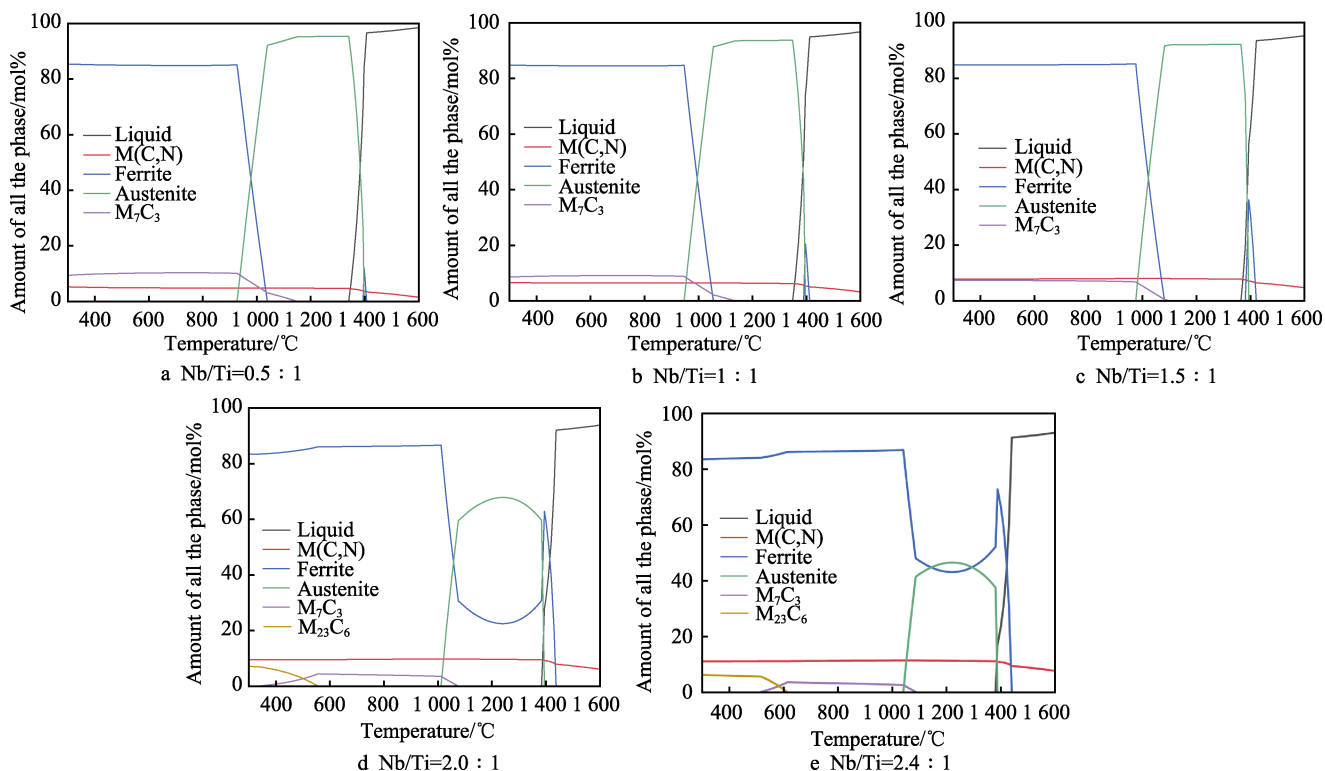


图 1 堆焊合金的平衡相图

Fig.1 Equilibrium phase diagram of cladding alloys

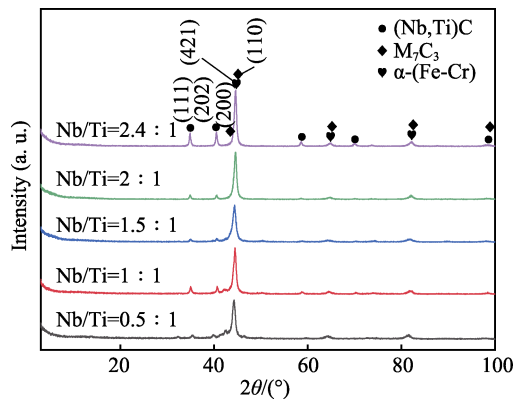


图 2 堆焊合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of cladding alloys

为 M₇C₃ 共晶碳化物, 因其耐蚀性较好, 在堆焊合金组织中以白亮色存在, 白亮色共晶碳化物 M₇C₃ 沿着铁素体晶界分布, 呈网格状结构。亚共晶合金堆焊层

凝固过程如下: 随着熔池金属温度的降低, 首先从液相中析出初生 γ-Fe 相并不断长大, 由于 Cr、C 原子在初生 γ-Fe 中的溶解度极低, 大部分元素被排挤到其周围的液相中, 当温度下降到共晶温度时, 在初生 γ-Fe 周围发生共晶转变 L→γ-Fe+共晶碳化物 M₇C₃, 在随后冷却过程中, γ-Fe 转变为 α-Fe。颗粒状碳化物富含 Nb、Ti、C 元素, 结合 XRD 结果可判断其为 (Nb,Ti)C, 其数量较少, image plus 图像分析软件测得其体积分数仅为 6.49%。深灰色基体组织主要为 Fe 元素, 结合组织特征基本可以确定这些区域主要为 α-(Fe-Cr) 基体。对比图 3a 和图 3b 发现当 Nb/Ti 为 0.5:1 时, 初生碳化物 (Nb,Ti)C 颗粒较少, 表明基体首先从液相中凝固, (Nb,Ti)C 颗粒较少, 在液相温度下完全溶解, 随着 Nb/Ti 增大, TiC 溶解在 NbC 颗粒中, 逐渐形成细小的离散 (Nb,Ti)C 颗粒。

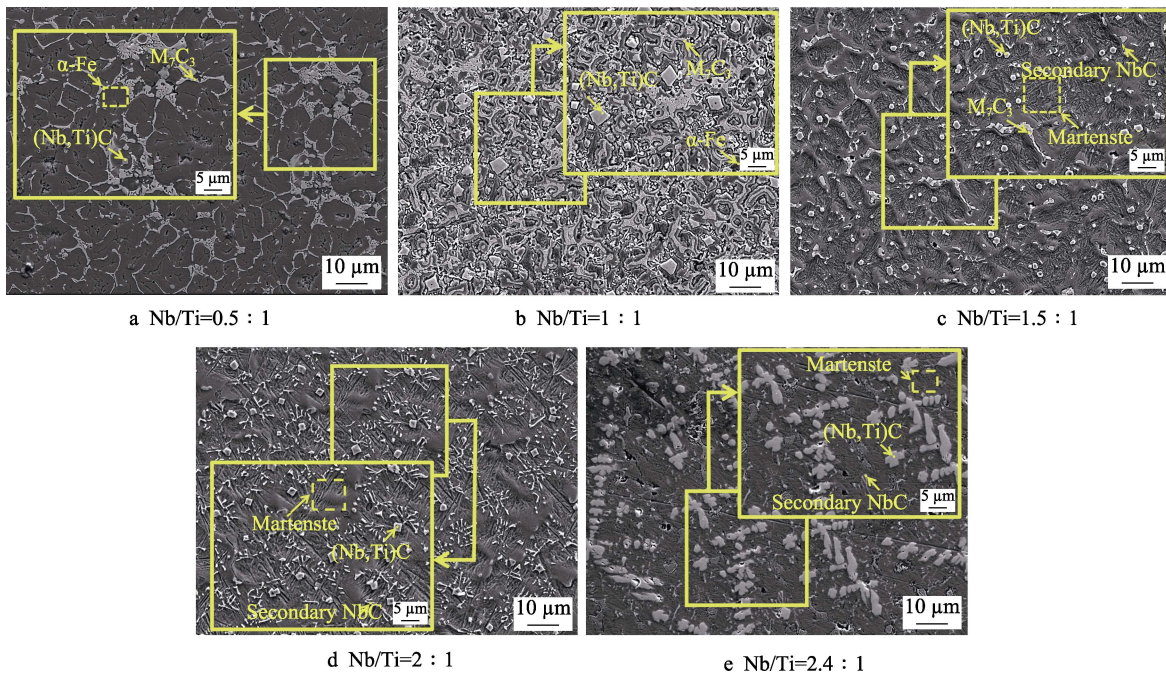


图 3 堆焊层显微组织
Fig.3 Microstructure of cladding layers

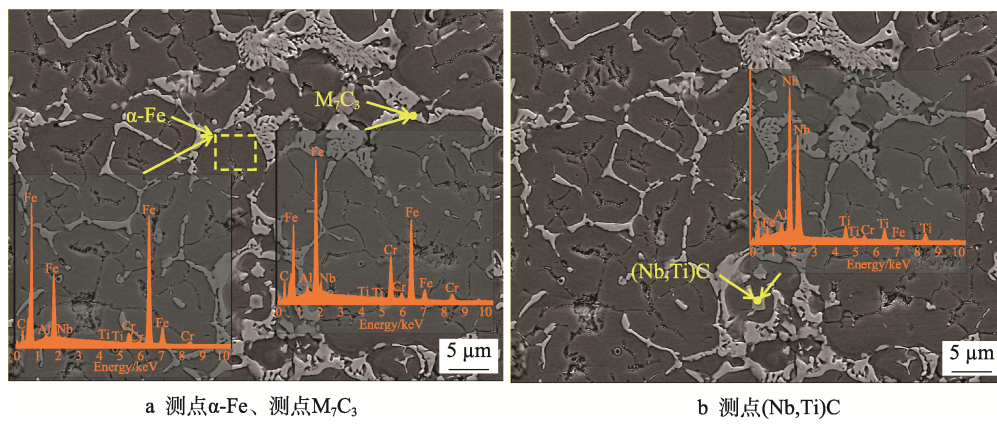


图 4 Nb/Ti=0.5:1 的堆焊层 EDS 能谱分析

Fig.4 EDS spectroscopy analysis of Nb/Ti=0.5:1 cladding layer: a) point α-Fe, point M₇C₃; b) point (Nb,Ti)C

表 4 特征区域 EDS 分析结果
Tab.4 EDS analysis results of typical regions

							wt. %
Specimen	Point	Fe	Cr	Nb	Ti	C	Al
Alloy 1	M ₇ C ₃	73.87	11.72	0.12	0.05	14.16	0.08
	(Nb,Ti)C	2.00	0.55	60.56	10.90	25.97	0.02
	α-Fe	89.24	3.64	0.08	0.03	6.99	0.02
Alloy 2	M ₇ C ₃	69.08	20.59	0.07	0.10	10.06	0.10
	(Nb,Ti)C	3.90	1.08	63.52	9.85	21.63	0.02
	α-Fe	72.07	20.62	—	0.07	7.24	—
Alloy 3	M ₇ C ₃	68.43	17.29	—	0.14	14.14	—
	(Nb,Ti)C	12.75	1.31	52.05	3.74	30.12	0.03
	Secondary-NbC	26.63	1.51	44.65	2.33	24.86	0.02
	M	88.77	5.26	0.03	0.09	5.85	—
Alloy 4	(Nb,Ti)C	3.41	0.42	75.28	5.91	14.70	0.28
	Secondary-NbC	21.36	2.06	48.54	8.47	19.46	0.11
	M	89.20	5.88	—	0.10	4.72	0.10
Alloy 5	(Nb,Ti)C	1.80	0.59	76.17	3.74	17.70	—
	Secondary-NbC	2.00	0.55	60.56	10.90	25.97	0.02
	M	81.26	11.35	0.10	0.12	6.80	0.37

图 3c 和图 3d 显示合金 3 和合金 4 的显微组织为近共晶组织形貌, 包括铁素体、网状共晶碳化物 M₇C₃、板条马氏体、原位(Nb,Ti)C 颗粒和条状析出物。可以看出, 网状共晶碳化物 M₇C₃ 数量显著减少, 初生(Nb,Ti)C 颗粒数量继续增多, 分布在晶界和晶内, 合金 3 的 EDS 面成分分析(见图 5)显示条状析出物内富含 Nb、C 元素, 能谱分析结果(表 4)表明其内含有质量分数为 24.86% 的 C, 44.65% 的 Nb 和少量其他元素, 推测其为二次共晶 NbC。二次共晶 NbC 是在凝固过程中形成长大, 也就是形核较晚, 在熔池凝固阶段受溶质扩散速度的影响而未能长成较大尺寸, 同时成长方向上更多的受基体结晶过程中的浓度梯度影响, 有较明显的方向性, 长成细条状, 而不是呈颗粒状析出物的形态^[19]。与合金 3 相比, 合金 4 显微组织中初生(Nb,Ti)C 碳化物和条状共晶二次 NbC 数量均增多, 测得其体积分数占 49.18%。通过对合金堆焊层的组织进行分析可以得出堆焊层的凝固过程如下: 首先从熔体中析出初生碳化物(Nb,Ti)C, 随着温度的下降液相转变为 γ-Fe 相, 部分 Cr 元素固溶到基体组织中, 多余的 Cr 和 C 在其周围富集, 当温度降到共晶线时, 在初晶 γ-Fe 周围发生共晶转变 L→γ-Fe+(Nb,Ti)C+M₇C₃, 随着初生(Nb,Ti)C 的不断形成长大, 溶质元素 Cr、Nb、C 在凝固过程中被 γ 相排斥到晶界处, 在凝固的最后阶段形成纳米级条状二次 NbC, 同时由于熔池的碳含量下降及熔池的快速冷却使得 γ-Fe 转变为低碳马氏体, 最终形成 M+A'+(Nb,Ti)C+M₇C₃+NbC_(script)的混合组织, 其具体凝固过程如下: L→L+(Nb,Ti)C→L+(Nb,Ti)C+γ-Fe→L+(Nb,

Ti)C+γ-Fe+M₇C₃+NbC_(script)→M+A'+(Nb,Ti)C+M₇C₃+NbC_(script)。条状共晶二次 NbC 围绕初生(Nb,Ti)C 向四周辐射生长, 大量初生(Nb,Ti)C 和二次 NbC 碳化物的生成使得结晶释放潜热增多, 过冷度降低, 因而初生碳化物和共晶碳化物尺寸增大。

随着堆焊合金中 Nb/Ti 的增大, Nb、Ti 所需 C 含量高于 Cr 元素所需 C 含量, 随后共晶反应中由于 C 含量明显不足使共晶反应受到抑制, 网状共晶体 M₇C₃ 的数量减少, 同时初生颗粒状(Nb,Ti)C 数量增多, 熔池中大量(Nb,Ti)C 碳化物的生成一方面阻碍奥氏体晶粒的长大, 增加了过冷奥氏体的稳定性; 另一方面降低了基体中的碳及合金元素含量, 提高了 M_s 温度, 这 2 种因素的综合作用促使基体组织由奥氏体转变为低碳马氏体。

图 3e 为合金 5 的显微组织形貌, 面成分分析结果见图 6, 堆焊层组织为典型的过共晶组织形貌, 由铁素体、M₂₃C₆ 碳化物、板条马氏体、原位(Nb,Ti)C 碳化物和二次共晶 NbC 所组成。图中可以看出堆焊合金组织中网状共晶碳化物 M₇C₃ 消失, 这与 XRD 检测结果相一致, 这是由于随着堆焊合金中 Nb/Ti 的增大, 基体中 C 含量减少, 因此 M₇C₃ 形成逐渐困难, 一些合金元素在初生奥氏体晶界偏聚并形成碳化物 M₂₃C₆, M₂₃C₆ 含量少, XRD 衍射峰难以区分。

从图 3 中还可以看出当 Nb/Ti 较低时, 初生(Nb,Ti)C 较细小, 呈颗粒状, 尺寸为 1~3 μm, 具有平面生长特征。随着 Nb/Ti 的增大, 颗粒状(Nb,Ti)C 提供生长台阶, 由于(Nb,Ti)C 表面张力和动力学上的各向异性, 其生长为枝晶状。由于熔池在堆焊过程中

不可避免地存在对流和流动,随着(Nb,Ti)C数量的逐渐增多,大量(Nb,Ti)C在熔池中发生碰撞和聚集,其中一些被前进的固液界面吞没,形成团簇状的形态。因此图3e显示当Nb/Ti增大到2.4:1时,初生(Nb,Ti)C数量显著增多,形态呈枝晶状和团簇状,二次共晶NbC数量显著减少。图3c~e还可以看出随着Nb/Ti的增大,初生(Nb,Ti)C相质量分数显著增多的同时低碳马氏体质量分数减少,相的变化对合金性能有一定影响。

2.3 堆焊层耐磨性分析

图7为5组堆焊合金显微硬度和磨损质量变化图像。可以看出,合金1的显微硬度649.3HV0.5,略低于合金2和合金3,合金4具有最高的显微硬度728.4HV0.5,磨损质量最低仅为0.209 1 g。这是因为合金4中具有最多数量的高硬度低碳马氏体,同时组织中形成的大量初生高硬度颗粒状(Nb,Ti)C和条状二次(Nb,Ti)C弥散分布于基体中,使合金具有最高的

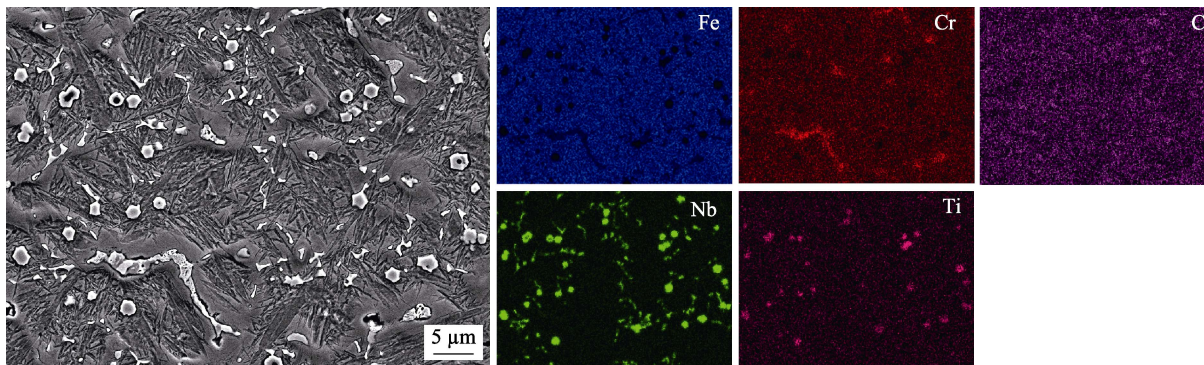


图5 合金3的堆焊层面扫描图像
Fig.5 Surface scanning images of cladding layer of Alloy 3

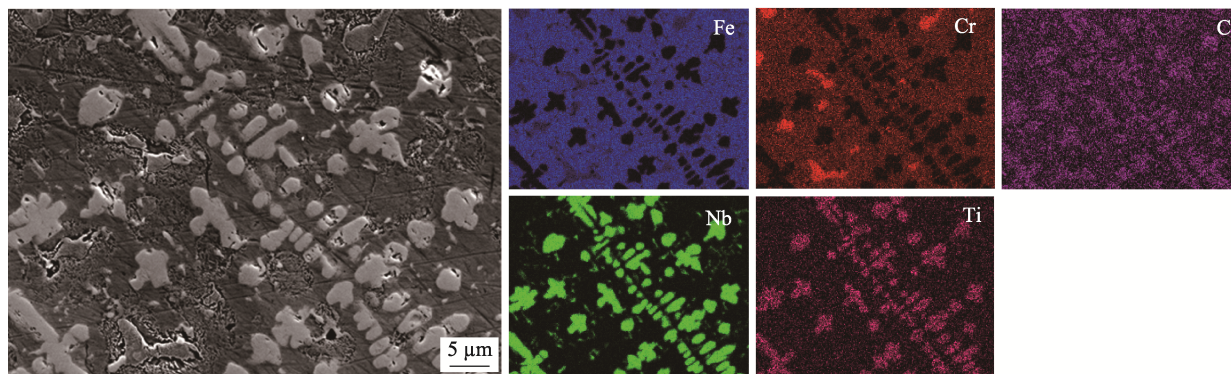


图6 合金5的堆焊层面扫描图像
Fig.6 Surface scanning images of cladding layer of alloy 5

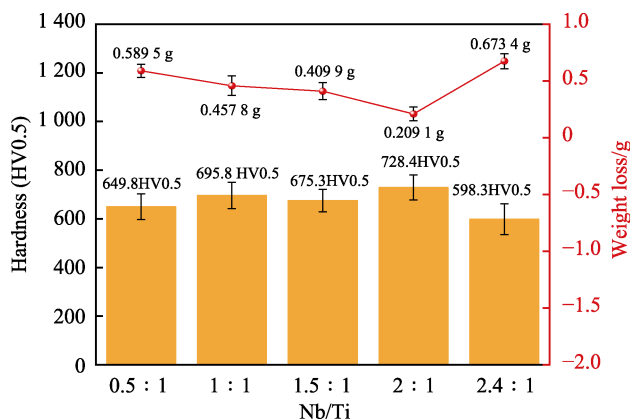


图7 5组堆焊合金的显微硬度和磨损质量变化
Fig.7 Variations in microhardness and wear mass loss of five cladding alloys

显微硬度和优异的耐磨性。合金5中高硬度马氏体质量分数显著降低,大量初生呈枝晶状和团簇状(Nb,Ti)C易造成应力集中,进而在磨损过程中促进裂纹扩展路径而对断裂韧性影响不利^[20],导致合金显微硬度和耐磨性均显著降低。

由图7可知,合金1至合金3的显微硬度与磨损质量变化不显著,而合金4表现出最优异的性能组合(最高硬度和最低磨损质量),与之相反,合金5则呈现最低硬度和最高磨损质量。基于上述性能差异,本研究选取具有代表性的合金1、合金4和合金5进行磨粒磨损试验后的表面SEM形貌分析(图8)。由图8a可以看出,合金1磨损表面分布数量较多的沿磨损方向的切削犁沟以及部分剥落坑,这是由于松散石英砂磨粒受到法向载荷的作用,对试样产生了较为

深刻的碾压和切削。合金由相对软的 α -Fe 基体和共晶 M_7C_3 碳化物组成。磨损试验开始时, 亚共晶组织很快达到屈服极限, 磨粒很容易被压入基体表面, 将铁基体从磨损表面犁出, 并在合金中形成凹坑。共晶碳化物 M_7C_3 不能被周围的铁素体充分支撑, 导致脆性断裂。在橡胶轮的驱动下, 磨粒在有限的障碍物下被推动和滚动, 在样品表面形成深而连续的犁沟。有文献研究表明网状的共晶碳化物 M_7C_3 可以阻止由大量较软铁素体基体产生的严重塑性变形^[21], 因此图中可观察到局部塑性变形。

图 8b 显示合金 4 试样磨损表面相比合金 1 试样磨损表面更光滑, 磨损表面存在少量划痕和剥落坑, 塑性变形程度显著减轻。这是由于基体中存在低碳马氏体和原位生成的较多数量的(Nb,Ti)C 硬质颗粒。一方面, 具有较高硬度的马氏体对(Nb,Ti)C 硬质颗粒具有足够的支撑作用, 能够阻碍石英砂的完全嵌入; 另一方面, 大量(Nb,Ti)C 硬质颗粒的析出对磨料的运动起到明显的阻碍作用。堆焊层组织中的(Nb,Ti)C 颗粒大小适中, 形态规则, 理想的碳化物颗粒形状可以限制颗粒周围的应力集中^[22], 受磨损时对基体的割裂作用小, 与基体结合良好, 具有良好抗疲劳性能, 且(Nb,Ti)C 碳化物分布较均匀, 能够有效阻碍磨粒的运

动, 抵抗较大冲击应力。同时合金 4 堆焊层组织中二次共晶 NbC 数量增多, 软件测得总碳化物体积分数为 49.18%, 共晶碳化物体积分数为 17.56%, 共晶区能够保护堆焊层免受磨损载荷的影响, 有文献研究表明^[23]合金组织中总碳化物和共晶碳化物数量之间具有良好的平衡能够抵抗轻度和重度磨损, 以上因素使得合金 4 试样在 5 种堆焊合金中表现出最佳的耐磨性。

合金 5 组织中高硬度马氏体基体组织显著减少, 残余奥氏体数量增加, 磨损表面显示塑性变形程度增加, 堆焊层组织中呈枝晶状、团簇状的(Nb,Ti)C 形状不规则, 受磨损时易在碳化物/基体界面处产生应力集中^[24], 对基体的割裂作用较大, 从而导致碳化物颗粒从磨损表面剥落。剥落的碳化物颗粒成为新的磨粒, 导致堆焊层表面磨损更加严重, 因此在磨损表面可以观察到较多深而长的犁沟和剥落碳化物的痕迹, 如图 8c 所示。Patrich 等^[25]报告称, 较粗的碳化物颗粒在与基体之间的界面处具有较高的不连续性, 更容易被磨损颗粒分离。在堆焊层磨损表面还可观察到裂纹的存在, 如图中椭圆虚线所示, 根据文献^[23], 微裂纹在碳化物/基体界面处形核并生长到碳化物体内, 从而形成较大裂纹, 导致碳化物开裂并剥落。

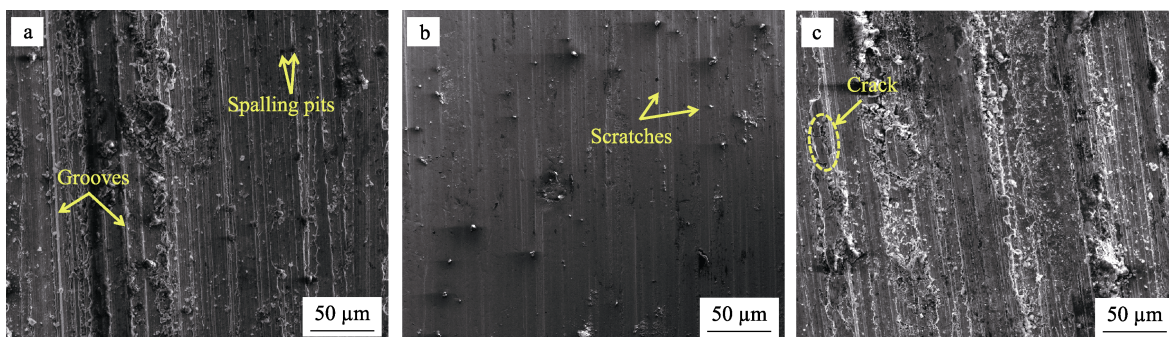


图 8 堆焊层磨损 SEM 形貌
Fig.8 SEM morphology of cladding layer wear

3 结论

1) Fe-7Cr-C-Nb-Ti 系堆焊合金组织由 α -(Fe-Cr)、马氏体基体、 M_7C_3 和初生(Nb,Ti)C、二次 NbC 硬质相构成; 随 Nb/Ti 增加, 初生(Nb,Ti)C 相数量逐渐增加, 形态由颗粒状向枝晶状及团簇状转变; 沿晶 M_7C_3 碳化物数量减少。当 Nb/Ti 为 1:1 时, 堆焊层组织中开始出现板条马氏体基体和条状二次 NbC 碳化物, Nb/Ti 为 2:1 时其数量达到最大, 随后继续增大 Nb/Ti, 数量显著减少。

2) Fe-7Cr-C-Nb-Ti 系堆焊合金硬度随着 Nb/Ti 的增大而先增大后减小, 当 Nb/Ti 为 2:1 时其平均显微硬度最高, 达到 728.4HV0.5; 随后继续增大 Nb/Ti, 由于堆焊层中高硬度低碳马氏体数量的减少及枝晶状、团聚状(Nb,Ti)C 的生成, 硬度下降。

3) Fe-7Cr-C-Nb-Ti 系堆焊合金耐磨性呈现先上升后下降的趋势。当 Nb/Ti 为 2:1 时堆焊层磨损质量最低, 仅为 0.209 1 g。这是由于堆焊层中低碳马氏体基体和大量初生(Nb,Ti)C 硬质颗粒显著阻碍磨粒的切削运动, 同时合金组织中总碳化物和共晶碳化物数量之间良好的平衡提升了合金耐磨性。随着 Nb/Ti 进一步增大到 2.4:1, 堆焊层中粗大的初生(Nb,Ti)C 的形成和聚集引发堆焊层的高脆性, 从而在磨损过程中导致碳化物颗粒的剥落, 降低耐磨性。

参考文献:

- [1] BEMBENEK M, PRYSYAZHNYUK P, SHIHAB T, et al. Microstructure and Wear Characterization of the Fe-Mo-B-C—Based Hardfacing Alloys Deposited by Flux-Cored

- Arc Welding[J]. *Materials*, 2022, 15(14): 5074.
- [2] ZHUANG M H, LIU Q C, LI X X, et al. Effect of Manganese and Vanadium Additions on the Microstructures and Two-Body Abrasive Wear Behaviors of Fe-B Hardfacing Alloys[J]. *Intermetallics*, 2024, 169: 108309.
- [3] 周焯, 王国红, 贺定勇, 等. 铬含量对 Fe-Cr-B 堆焊合金显微组织及耐磨性的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(1): 88-92.
- ZHOU Y, WANG G H, HE D Y, et al. Effects of Chromium Content on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-B Surfacing Alloys[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(1): 88-92.
- [4] 龚建勋, 刘超, 黄洪江, 等. CaCO_3 对复合粉粒和实心焊丝明弧堆焊高铬合金组织及耐磨性的影响[J]. *表面技术*, 2023, 52(2): 215-224.
- GONG J X, LIU C, HUANG H J, et al. Effects of CaCO_3 on the Microstructure and Abrasion Resistance of High Chromium Alloys Deposited by Open Arc Welding with Composite Powder Particles and Solid Wire[J]. *Surface Technology*, 2023, 52(2): 215-224.
- [5] TIPPAYASAM C, TAENGWA C, PALOMAS J, et al. Effects of Flux-Cored Arc Welding Technology on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-C Hardfacing Alloy[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105569.
- [6] 马笑晗, 贺定勇, 秦志恒, 等. TiC 对亚共晶高铬铸铁堆焊合金组织及磨损性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2024, 37(4): 142-150.
- MA X H, HE D Y, QIN Z H, et al. Effects of TiC on the Microstructure and Wear Resistance of Hypoeutectic Fe-Cr-C Hardfacing Alloy[J]. *China Surface Engineering*, 2024, 37(4): 142-150.
- [7] LIU D S, WANG J Y, ZHANG Y, et al. Effect of Mo on Microstructure and Wear Resistance of Slag-Free Self-Shielded Metal-Cored Welding Overlay[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 270: 82-91.
- [8] GARBADE R R, DHOKEY N B. Effect of Mechanical Alloying of Ti and B in Pre Alloyed Gas Atomized Powder on Carbide Dispersed Austenitic Matrix of Iron Based Hardfacing Alloy[J]. *Materials Characterization*, 2022, 191: 112134.
- [9] CORREA E O, ALCÂNTARA N G, VALERIANO L C, et al. The Effect of Microstructure on Abrasive Wear of a Fe-Cr-C-Nb Hardfacing Alloy Deposited by the Open Arc Welding Process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 479-484.
- [10] 艾孝文, 龚建勋, 李再华. Cr 对 Fe-Cr-C-Nb-V 系堆焊合金组织及耐磨性的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 2024, 47(3): 42-48.
- AI X W, GONG J X, LI Z H. Effect of Cr on Microstructure and Wear Resistance of Fe-Cr-C-Nb-V System Hardfacing Alloys[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2024, 47(3): 42-48.
- [11] CHEN J C, XIE W P, LIU R P, et al. Microstructure and Wear Resistance of Fe-Based Hardfacing Layer Prepared by Flux-Cored Wire Feeding MAG Welding Process[J]. *Welding in the World*, 2022, 66(2): 175-185.
- [12] MAO X, ZHU P, HUANG S M, et al. Effect of Ti/Nb Content on Microstructure Evolution and Wear Properties of In-Situ (Ti, Nb)C Reinforced Composite Coatings by Plasma Spray Welding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 484: 130826.
- [13] SAWADA H, TANIGUCHI S, KAWAKAMI K, et al. First-Principles Study of Interface Structure and Energy of Fe/NbC[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2013, 21(4): 045012.
- [14] KAN W H, BHATIA V, DOLMAN K, et al. A Study on Novel AISI 304 Stainless Steel Matrix Composites Reinforced with $(\text{Nb}_{0.75}, \text{Ti}_{0.25})\text{C}$ [J]. *Wear*, 2018, 398: 220-226.
- [15] YANG K, YANG K, BAO Y F, et al. Formation Mechanism of Titanium and Niobium Carbides in Hardfacing Alloy[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(8): 640-644.
- [16] LI Q T, LEI Y P, FU H G. Growth Mechanism, Distribution Characteristics and Reinforcing Behavior of (Ti, Nb)C Particle in Laser Cladded Fe-Based Composite Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 610-616.
- [17] ZHAO C C, XING X L, GUO J, et al. Microstructure and Wear Resistance of (Nb, Ti)C Carbide Reinforced Fe Matrix Coating with Different Ti Contents and Interfacial Properties of (Nb, Ti)C/ α -Fe[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 600-609.
- [18] ZHAO C C, ZHOU Y F, XING X L, et al. Precipitation Stability and Micro-Property of (Nb, Ti)C Carbides in MMC Coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 670-678.
- [19] 李桂花, 邹勇, 邹增大, 等. 激光熔覆原位合成 Nb(C, N)陶瓷颗粒增强铁基金属涂层[J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(11): 2735-2740.
- LI G H, ZOU Y, ZOU Z D, et al. In-Situ Synthesis of Nb(C, N) Ceramic Particulates Reinforced Fe-Based Composite Coatings by Laser Cladding[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(11): 2735-2740.
- [20] TONG Z X, SHAO W, HE C X, et al. Microstructure and Wear Resistance of In-Situ TiC-Reinforced Low-Chromium Iron-Based Hardfacing Alloys[J]. *Welding in the World*, 2024, 68(3): 605-620.
- [21] CHAUS A S, HUDÁKOVÁ M. Wear Resistance of High-Speed Steels and Cutting Performance of Tool Related to Structural Factors[J]. *Wear*, 2009, 267(5/6/7/8): 1051-1055.
- [22] CAO H T, DONG X P, CHEN S Q, et al. Microstructure Evolutions of Graded High-Vanadium Tool Steel Composite Coating In-Situ Fabricated via Atmospheric Plasma Beam Alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 720: 169-181.
- [23] COLAÇO F H G, PINTAUDE G. Wear Regimes of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys in Microscale Abrasion Tests[J]. *Tribology Letters*, 2022, 70(2): 47.
- [24] ZONG L, ZHAO Y L, LONG S T, et al. Effect of Nb Content on the Microstructure and Wear Resistance of Fe-12Cr-xNb-4C Coatings Prepared by Plasma-Transferred Arc Welding[J]. *Coatings*, 2020, 10(6): 585.
- [25] LEECH P W, LI X S, ALAM N. Comparison of Abrasive Wear of a Complex High Alloy Hardfacing Deposit and WC-Ni Based Metal Matrix Composite[J]. *Wear*, 2012, 294: 380-386.