

激光熔覆原位生成 $\text{Nb}_2(\text{C},\text{N})$ 及 V_8C_7 陶瓷粒子增强铁基金属涂层

In-situ Synthesized $\text{Nb}_2(\text{C},\text{N})$ and V_8C_7 Ceramics Particulates Reinforced Fe-based Composite Coating by Laser Cladding

李桂花^{1,2}, 邹 勇¹, 邹增大¹, 魏希旺², 田宝林²

(1 山东大学 材料液态结构及遗传性教育部重点实验室, 济南 250061; 2 济钢集团重工机械有限公司, 济南 250101)

LI Gui-hua^{1,2}, ZOU Yong¹, ZOU Zeng-da¹, WEI Xi-wang², TIAN Bao-lin²

(1 Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China;

2 Jigang Group Heavy Machinery Limited Company, Jinan 250101, China)

摘要: 采用 5kW CO_2 激光设备, 在 42CrMo 基体上制备出原位合成 $\text{Nb}_2(\text{C},\text{N})$ 及 V_8C_7 颗粒增强的铁基复合涂层, 研究了熔覆层的组织及性能。结果表明: 激光熔覆层主要组成相为 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 $\gamma\text{-Fe}$ 相、 $\text{Nb}_2(\text{C},\text{N})$ 及 V_8C_7 ; 增强相颗粒弥散分布在铁基复合涂层中, 与母材相比, 其磨损损失重约为母材的 1/8, 显著提高了熔覆层的硬度和耐磨性。进一步的抗氧化性实验结果表明, 氧化层结构连续致密, 与 42CrMo 基体相比, 在 750℃/120h 恒温氧化后的氧化层的厚度约为基体氧化层厚度的 1/8。

关键词: 激光熔敷; 原位生成; 耐磨性; 抗氧化性

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)01-0029-05

Abstract: Fe-based composite coating reinforced by *in-situ* synthesized $\text{Nb}_2(\text{C},\text{N})$ particulates was prepared by 5kW CO_2 laser equipment on 42CrMo steel. Microstructure and properties of laser coating were analyzed. The results show that the microstructure of coating consists of $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$ phase, $\text{Nb}_2(\text{C},\text{N})$ and V_8C_7 . Reinforcing ceramics particulates with granular morphology are uniformly distributed in the Fe-base composite coatings which possess the better oxidation resistance. The wear mass loss of the coating is about one eighth of the 42CrMo substrate. The wear test shows that these reinforcement particulates improve significantly hardness and wear resistance of the coatings. The experimental results of oxidation resistance show that the structure of oxide scale in the coatings is continuous and dense, oxidation scales are about one eighth of the 42CrMo substrate through 750℃ constant temperature oxidation after 120h.

Key words: laser cladding; *in-situ* synthesis; wear resistance; oxidation resistance

在钢铁工业中, 连铸辊是连铸机上的关键部件, 一台板坯连铸机需 350~750 支连铸辊。连铸辊的质量和寿命直接影响产品成本、钢坯质量及连铸机的作业率。磨损和氧化是连铸辊的主要失效形式。为了提高其表面质量, 采用喷焊、喷涂工艺使工件的表面得到强化, 但喷焊、喷涂层容易脱落, 与基体的结合强度较差, 不能满足连铸辊的使用要求。气体爆炸喷涂工艺因其制备的涂层致密度高, 与基体结合强而成为制备耐磨、耐蚀层的优选工艺, 但灵活度较差, 用途受到限制。埋弧堆焊虽具有堆焊层性能稳定、成型美观、熔覆速率

快, 生产效率高优点, 但由于连铸辊的规格较多且数量多, 在焊接小直径辊时容易产生热变形, 使辊子发生弯曲。而激光熔覆技术因具有很多优势, 例如较好的冶金连接接头, 高度精细的组织结构, 低的稀释率和有限的热影响区^[1-4]等, 成为连铸辊制作与修复的更好选择。

近年来, 激光熔覆原位生成多相复合陶瓷颗粒增强金属基涂层更易于颗粒增强相的形成, 使涂层具有更高的性价比, 因而, 已成为众多学者的研究热点之一^[5-19]。

相对于碳化物的研究,氮化物的研究相对较少,这主要是因为氮化物不如碳化物稳定,在高温下易于分解,目前成功的报道大部分限于 TiN [15-18]。尽管碳化物易于合成,但是大部分的原位合成是依靠在合成粉末中加入石墨粉来提供合成所必须的碳,碳量不能太多,过多的碳不但会形成大量的碳化物而夺取钢中的有益合金元素,还容易使基体组织的含碳量升高而加大脆性。如果能合成部分氮化物增强来代替纯碳化物增强,将可以极大地降低基体组织的脆性倾向,同时氮是促进奥氏体形成的元素,可以提高基体的抗氧化性。在众多的碳化物与氮化物中,NbC 和 NbN 是非常值得关注的,因为这两种化合物不但具有相同的晶格类型和相近的晶格常数,而且可以相互固溶,形成复合 Nb₂(C,N)陶瓷粒子,因此本工作利用激光熔敷技术,探讨了在 42CrMo 基体上制备 Nb₂(C,N)颗粒增强铁铬基熔敷层的可行性及熔覆层的性能。采用的预制粉是铁基自熔性合金粉末+(氮化铬粉末+铌铁粉+钒铁粉+C)混合粉末。加入钒铁粉是为了形成碳化钒来弥补可能形成增强相的数量的不足。

1 实验材料与方法

实验母材采用连铸辊的材质 42CrMo,将 42CrMo 钢加工成 60mm×20mm×40mm 试样,混合合金粉末是由 5%(质量分数,下同)氮化铬粉末、3.17%铌铁粉(含铌 63%)、4%钒铁粉(含钒 50%)及 1.5%石墨粉末混合而成,粉末的粒度是从 150~320 目之间,与铁基合金粉末混合均匀后,用自制的黏结剂预先涂在基体上,预置涂层厚度为 1mm,表 1 给出了铁基合金粉末和 42CrMo 的化学成分。

采用国产 DL-HL-T5000 型横流高压直流电激励连续 CO₂ 激光器,激光熔覆过程采用纯度为 99.9%的氩气侧向保护,流量为 5~10L/min,多道扫描,搭接率为 30%,实验所用的激光工艺参数见表 2。利用倒置

表 1 铁基合金粉末和 42CrMo 的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of Fe-based alloy powders and 42CrMo(mass fraction/%)

Chemical composition	C	Cr	Mo	B	Si	Mn	Fe
Fe-based alloy powders	0.1	14.2	—	1.4	1.7	—	82.6
42CrMo	0.40	0.95	0.14	—	0.21	0.50	97.8

式金相显微镜和扫描电镜观察熔覆层显微组织以及对熔覆层进行点成分分析。采用 D/Max-B 型 X 射线衍射仪进行熔覆层物相分析(XRD),用 MH-6 显微硬度计对熔覆层的显微硬度进行分析。磨损实验利用 MM-2000 型滑动磨损试验机,采用环-块滑动干摩擦的方式,试样尺寸为 10mm×10mm×35mm。摩擦磨损实验采用失重法评定耐磨性,失重测量用的分析天平精度为 10⁻⁴g。高温氧化实验在高温电阻空气炉中进行,测试温度为 750℃,总保温时间为 120h。测试了氧化层的厚度并观察了氧化膜的形貌。

表 2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Laser cladding parameters

Laser power/kW	Beam diameter/mm	Scanning speed/(mm·min ⁻¹)
3.0	3.0	300

2 实验结果及分析

2.1 熔覆层显微组织观察

图 1 是获得的成形良好的熔覆层的微观组织,图 1(a)~(c)分别为顶部、中部、底部及熔合线的光学显微镜照片,可以看出,熔覆层的组织非常细小,未有裂纹和孔洞等缺陷,这表明熔覆层与基体之间形成了理想的冶金结合。熔敷层细小的组织归咎于激光熔敷快速加热及快速冷却的特点。图 2 是激光熔敷层组织的 SEM 照片,可以看出有条状、块状的硬质颗粒弥散分布于基体中。

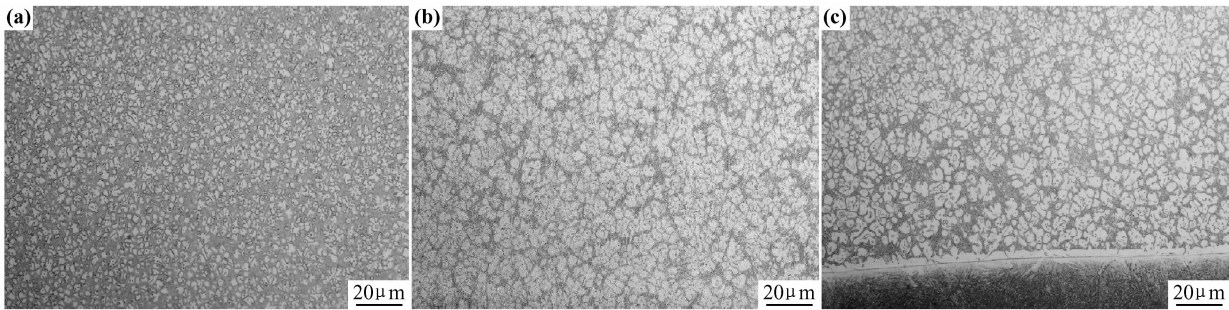


图 1 激光熔覆层顶部(a),中部(b)及底部(c)的微观组织

Fig. 1 Microstructure micrographs of the cladding layer upper part (a), middle (b) and bottom(c)

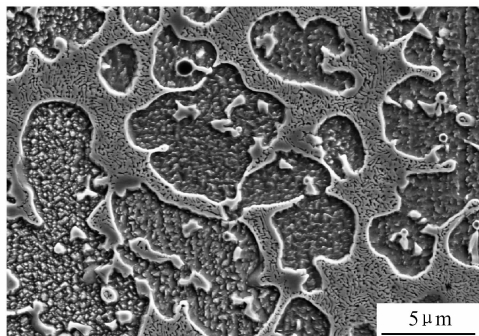


图2 熔敷层中的硬质颗粒

Fig. 2 Hard grains of the cladding coatings

2.2 熔敷层的相组成分析

图3是氮化铬粉末和激光熔覆后熔敷层的X射线衍射结果,由图3(a)可看出,氮化铬粉末的相主要是由 CrN 和 Cr_2N 相组成,其中 Cr_2N 是主要组成部分。激光熔覆后的熔覆层主要是由 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 $\gamma\text{-Fe}$ 相、 Nb_2C 、 V_8C_7 等组成,在熔覆层中并没有出现 CrN 和 Cr_2N 相的峰,这说明氮化铬在激光熔敷过程中不稳定发生了分解,用这种直接加入氮化铬的方法并不能在熔敷层中直接引入氮化铬。对于X射线衍射图中的 $\alpha\text{-Fe}$ 相、 $\gamma\text{-Fe}$ 相及 V_8C_7 相,与标准卡片对应得较好。与标准 Nb_2C 、 NbN 相比,本研究得到的峰位与之有一定的偏差,氮可以置换固溶的方式代替部分的碳。从原子半径看,氮的原子半径为 0.75nm ,碳的原子半径为 0.91nm ,因此如果部分N置换C会减小晶格常

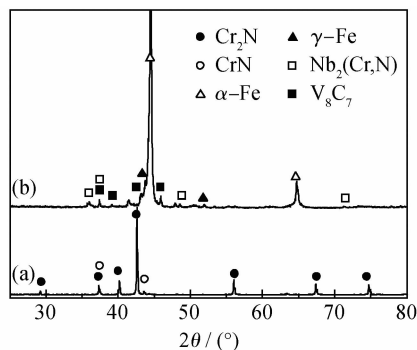
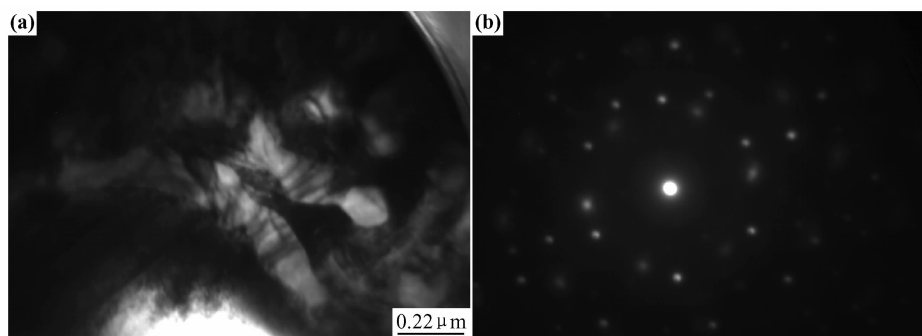


图3 氮化铬粉末(a)与熔敷层(b)的X射线衍射结果

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the chromium nitride powder (a) and the cladding layer (b)

数造成衍射峰向高角度偏移。

Nb 、 V 虽都为强碳氮化物形成元素,但与碳、氮的化学亲和力不同, Nb-C 、 Nb-N 、 V-N 、 V-C 的化学亲和力依次减小,故碳氮钒化物的析出,减少了熔覆层中的氮含量,影响了碳氮钒化物的析出,熔覆层中形成了 V_8C_7 相。图4(a),(b)为试样微区的TEM形貌及相应的选区电子衍射花样(SADP),图4(b)经标定为碳氮钒化合物 $[411]$ 晶带轴与 $\alpha\text{-Fe}$ 相 $[111]$ 晶带轴的复合电子衍射图。为了进一步验证析出相结构,对析出相进行能谱分析,结果表明析出物中除了可测出 Nb 与 Fe 元素外,同时测出碳元素与氮元素,且其含量明显高于基体组织的碳和氮。由以上分析,认为析出相为 $\text{Nb}_2(\text{C}, \text{N})$ 。

图4 碳氮化物 TEM 形貌(a)和碳氮化物 $[411]$ 晶带轴与 $\alpha\text{-Fe}$ $[111]$ 晶带轴的复合电子衍射图(b)Fig. 4 TEM images of carbonitrides(a) and SADP of carbonitrides $[411]$, $\alpha\text{-Fe}$ $[111]$ zone axis(b)

2.3 熔敷层的硬度及耐磨性

熔敷层的维氏硬度 $\text{HV}_{0.2}$ 平均值为 550,而基体的硬度约为 240。经过激光熔敷后硬度提高了 2 倍多,硬度的提高一方面由于原位合成的增强相的作用,另一方面为基体中含碳量的增加以及激光熔敷的快冷细化晶粒等综合作用,使熔敷层的硬度提高。

耐磨实验是在载荷 100N ,大气环境,干摩擦条件

下进行,母材和熔覆层的摩擦磨损失重,在相同摩擦磨损条件下,最终母材试样的磨损失重为激光熔覆层试样磨损失重 8 倍左右,因此虽然仅从硬度上看熔敷层比基体高了 2 倍,但是耐磨性却提高到 8 倍,这归咎于磨损机理的转变。对于母材,由于没有增强相的强化,硬度低塑性好,磨损过程中磨轮上比较圆钝的硬质点对母材的反复碾压摩擦,使母材发生塑性变形、脱落,

其磨损机理属于典型黏着磨损。对于熔敷层,原位合成的增强相弥散分布在基体中起到了抗磨骨架的作用,磨粒的磨损面必须先将这些硬颗粒磨掉后才能进一步磨损基体,其磨损机制为磨粒磨损。将黏着磨损转变为磨粒磨损可极大提高耐磨性。

2.4 熔敷层的抗氧化性

图 5 是基材与熔敷试样在 750℃ 空气炉中保温 120h 后的横截面形貌。从氧化层的厚度上看,基材的

氧化层厚度约为熔敷层的 8 倍,这也就意味着熔敷层提高的抗氧化能力约为母材的 8 倍。氧化层的 SEM 观察结果如图 6 所示。图 6 中显示出熔敷层的氧化层是致密的,而基体的氧化层是松散的,且可见明显的孔洞分布。究其原因,熔敷层是以 α -Fe 相为基体,其中固溶的 Cr 可以形成致密的氧化膜阻止进一步的氧化;而基材在氧化过程中形成的主要是针状的 Fe_2O_3 ,且不致密,氧元素可以通过孔洞进一步氧化基材。

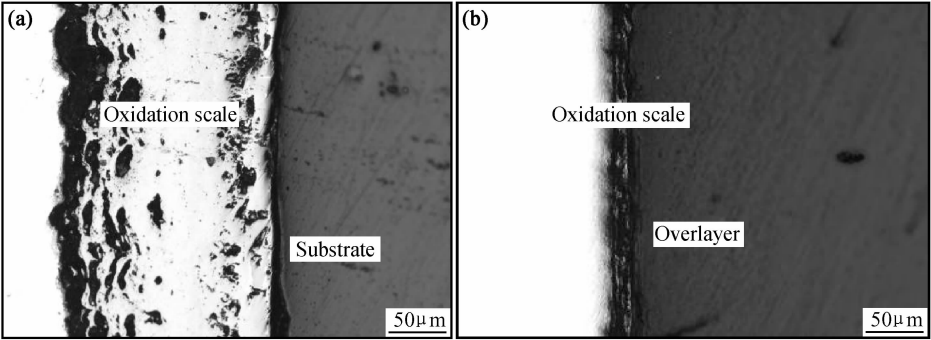


图 5 基材(a)与熔敷层(b) 750℃/120h 后氧化层横截面的 SEM 形貌

Fig. 5 Cross-section SEM morphology of the oxide scale on the substrate(a) and coatings (b) after exposure at 750℃ for 120h

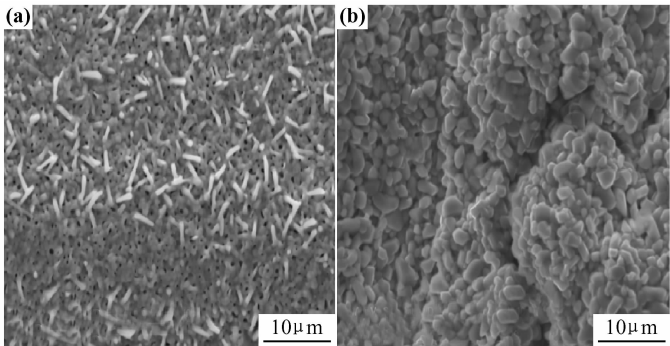


图 6 基材(a)与熔敷层(b)750℃/120h 后氧化层的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM micrographs of the oxidation scales on the substrate(a) and coatings (b) after exposure at 750℃ for 120h

3 结论

(1)激光熔覆铁基自熔性合金粉末+(氮化铬粉末+铌铁粉+钒铁粉+石墨)混合合金粉末可得到原位生成的 $Nb_2(C,N)$ 及 V_8C_7 等颗粒增强铁基复合涂层;铁基熔覆层主要组成相为 α -Fe 相、 γ -Fe 相、 $Nb_2(C,N)$ 及 V_8C_7 。

(2)复合碳氮化合物增强颗粒相弥散分布在复合涂层中,具有颗粒强化和细晶强化的作用,显著提高了熔覆层的硬度和耐磨性,与基材相比,其磨损失重约为基材的 1/8。

(3)熔敷层具有较好的抗氧化性能,氧化层结构连续致密,而基材的氧化产物为 Fe_2O_3 ,组织结构疏松,

在 750℃ 恒温氧化条件下经 120h 后熔敷层的氧化膜厚度约为基材的 1/8。

(4)激光熔覆原位生成 $Nb_2(C,N)$ 及 V_8C_7 陶瓷粒子增强铁基金属涂层,提升了连铸辊的综合性能,满足了连铸辊的生产需求。

参考文献

[1] MONSON P J E, STEEN W M. Comparison of laser hardfacing with conventional processes[J]. Surface Engineering, 1990, 6 (3):185-193.
[2] PEI Y T, ZOU T C. Gradient microstructure in laser clad TiC-reinforced Ni-alloy composite coating [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 241(1-2): 259-263.
[3] YANG S, LIU W, ZHONG M L, et al. TiC reinforced composite

- coating produced powder feeding laser cladding [J]. Materials Letters, 2004, 58(24): 2958—2962.
- [4] ANADKUMAR R, AIEIMDA A, COLACO R, et al. Microstructure and wear studies of laser clad Al-Si/SiC_(p) composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9497—9505.
- [5] 孙海勤, 晁明举, 敬晓定, 等. 原位生成 VC 颗粒增强镍基激光熔覆层研究[J]. 激光杂志, 2008, 29(5): 69—71.
- [6] DU Bao-shuai, SAMEER R PAITAL, NARENDRA B DAHOTRE. Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB₂-TiC reinforced composite coating on steel[J]. Scripta Material, 2008, 59(10): 1147—1150.
- [7] ZHANG Min, WANG Xin-hong, ZOU Zeng-da, et al. Microstructure and wear properties of Fe-based hardfacing layer reinforced by TiC-VC particles[J]. China Mechanism Engine, 2006, 17(4): 417—421.
- [8] DU Bao-shuai, ZOU Zeng-da, WANG Xin-hong, et al. In situ synthesis of TiC-TiB₂ reinforced FeCrSiB composite coating by laser cladding[J]. Surface Review and Letters, 2007, 14(2): 315—319.
- [9] HUANG C C, LEE J T, TAAI W T. Laser cladding high chromium-nitrogen alloys on carbon steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(4): 194—198.
- [10] 杜宝帅, 邹增大, 王新洪, 等. 激光熔覆原位自生 TiB₂-TiC/FeCrSiB 复合涂层研究[J]. 应用激光, 2007, 27(4): 269—272.
- [11] WU Chao-feng, MA Ming-xing, LIU Wen-jie, et al. Laser producing Fe-based composite coatings reinforced by in situ synthesized multiple carbide particles [J]. Materials Letters, 2008, 62(17—18): 3077—3080.
- [12] 吴朝锋, 马明星, 刘文今, 等. 激光原位制备复合碳化物颗粒增强铁基复合涂层及其耐磨性的研究[J]. 金属学报, 2009, 45(8): 1013—1018.
- [13] 杜宝帅, 李清明, 王新洪, 等. 激光熔覆原位自生 TiC-VC 颗粒增强 Fe 基金属陶瓷涂层[J]. 焊接学报, 2007, 28(4): 65—68.
- [14] 张现虎, 晁明举, 梁二军, 等. 激光熔覆原位生成 TiC-ZrC 颗粒增强镍基复合涂层[J]. 中国激光, 2009, 36(4): 998—1004.
- [15] 齐勇田, 施瀚超. Ti(C,N)陶瓷颗粒对镍基激光熔覆层组织和性能影响[J]. 中国表面工程, 2008, 21(2): 26—30.
- [16] 齐勇田, 邹增大, 曲仕尧, 等. Ti(C_{0.3}N_{0.7})陶瓷颗粒对铁基复合耐磨熔覆层激光熔覆[J]. 焊接学报, 2007, 28(11): 33—36.
- [17] QI Yong-tian, ZOU Zeng-da. Microstructure and wear properties of laser coating reinforced by Ti(C_xN_{1-x}) on adamite roller [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 78—82, 88.
- [18] 杨玉玲, 刘常升, 张多, 等. 激光熔覆-激光气体氮化方法制取 TiCN-TiN 复合熔覆层[J]. 东北大学学报, 2007, 28(9): 1289—1292.
- [19] 张锦英, 马明星, 刘文今. 钒、钛对激光熔覆铁基原位生成颗粒增强复合涂层组织的影响[J]. 金属热处理, 2003, 28(8): 1—4.

收稿日期: 2011-05-30; 修订日期: 2011-10-29

作者简介: 李桂花(1966—), 女, 博士研究生, 从事表面工程方面的研究工作, 联系地址: 山东大学材料液态结构及遗传性教育部重点实验室(250061), E-mail: guihualiyi@sina.com

(上接第 28 页)

逐渐降低。X80 钢在樟树模拟溶液中形成的腐蚀产物不断生成并扩散溶解, 难以在钢基体表面形成保护性的腐蚀产物层, 腐蚀不断加剧, 最终促进点蚀的发生。

参考文献

- [1] SOSA E, ALVAREZ R J. Time-correlations in the dynamics of hazardous material pipelines incidents[J]. J Hazard Mater, 2009, 165(3): 1204—1209.
- [2] ALAMILA J L, ESPINOSA-MEDINA, SOSA E. Modelling steel corrosion damage in soil environment[J]. Corros Sci, 2009, 51(11): 2628—2638.
- [3] LI S Y, JUNG S W, PARK K W, et al. Kinetic study on corrosion of steel in soil environments using electrical resistance sensor technique[J]. Mater Chem Phys, 2007, 103(1): 9—13.
- [4] M FERREIR C A, PONCIANO J A C, VAITSMAN, et al. Evaluation of the corrosivity of the soil through its chemical composition[J]. Sci Total Environ, 2007, 388(2): 250—255.
- [5] 胥聪敏, 戚东涛, 张瑞峰, 等. X80 管线钢在西北盐渍土壤模拟溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2009, 33(8): 60—64.
- [6] 胥聪敏, 石凯. X80 管线钢在格尔木土壤模拟溶液中的耐腐蚀性能[J]. 化工学报, 2009, 60(6): 1513—1517.
- [7] LIANG P, LI X G, DU C W, et al. Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution[J]. Mater Des, 2009, 30(5): 1712—1717.
- [8] LIANG P, DU C W, LI X G, et al. Effect of hydrogen on the stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in Ku'erle soil simulated solution[J]. Int J Miner Metall Mater, 2009, 16(4): 407—413.
- [9] LI D G, FENG Y R, BAI Z Q, et al. Photo-electrochemical analysis of passive film formed on X80 pipeline steel in bicarbonate/carbonate buffer solution [J]. Appl Surf Sci, 2009, 254(9): 2837—2843.
- [10] ISMAIL A I M, EISHAMY A M. Engineering behaviour of soil materials on the corrosion of mild steel[J]. Appl Clay Sci, 2009, 42(3): 356—362.
- [11] 李晓刚, 杜翠薇, 董超芳, 等. X70 钢的腐蚀行为与试验研究[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 82—84.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2009110031001035)

收稿日期: 2010-07-29; 修订日期: 2011-07-18

作者简介: 王莹(1981—), 男, 博士生, 主要从事金属材料的腐蚀与防护, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学材料学院 253 信箱(100083), E-mail: wangying2205b@163.com