

文章编号: 1001-3806(2005)06-0568-04

## Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对铁基合金激光熔覆层裂纹敏感性的影响

晁明举, 余菊美, 梁二军, 袁 斌

(郑州大学 物理工程学院 教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052)

**摘要:** 在 45# 钢基底上进行了铁基合金和铁基合金加 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的激光熔覆对比实验。通过工艺参数和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的优选, 获得了成形良好、无裂纹、组织致密均匀的高质量铁基激光熔覆层。采用渗透法观察熔覆层表面裂纹, 利用金相显微镜和扫描电镜观察熔覆层横断面的显微组织, 使用 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析, 并测试了熔覆层的硬度。分析结果表明, G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (质量分数) 熔覆层组织为细小的先共晶析出的碳化物等强化相均匀分布在由  $\gamma$  (Fe, Ni) 固溶体和多种金属间化合物组成的共晶体中, 且生长方向不同。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 改善铁基熔覆层抗开裂能力的原因一方面是 Nb 占据晶界增强了晶界结合, 另一方面, 部分 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 受 C 的还原作用生成 NbC, 先共晶析出, 成为异质核, 提高了凝固结晶过程中的形核率, 使得熔覆层组织得以细化, 且降低了熔体中的 C 浓度, 减少了 Cr(Fe) 碳化物脆性相的体积分数, 熔覆层韧性增强, 裂纹敏感性降低。

**关键词:** 激光熔覆; 裂纹; 显微组织; 铁基合金; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**中图分类号:** TG665 **文献标识码:** A

### Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the cracking susceptibility of laser-clad Fe-based coating

CHAO Ming-ju, YU Ju-mei, LIANG Er-jun, YUAN Bin

(Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** The experiments of laser-clad Fe-based alloy powder doped with and without Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on medium carbon steel 45 by powder feeding are carried out. A crack-free, fine and homogeneous Fe-based coating is obtained at a proper amount of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -doped under suitable optimizing processing parameters. The effect on microstructure of different amounts of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to Fe-based coating is studied with scanning electron microscopy, optical microscopy and X-ray diffraction. The cracking on the surface of the coatings is observed and the hardness in the cross-section of the clad layers is measured. It is revealed that lots and lots of fine dendritic crystal grown along different directions in the cladding layers of G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mass fraction) are uniformly dispersed in the matrix, which is a mixture containing  $\gamma$  (Fe, Ni) solid-solution and chromium carbide or boride. It is considered that the improvement of properties of the coating is due to the following two reasons. On the one hand, Nb atoms can enhance intercrystalline cohesion when they are located in the crystal boundary. On the other hand, particles of NbC, reduced from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by C at high temperature and deposited primarily from the alloy solution, become new crystalline nuclei and increase the nuclear rate in solidification, which leads to the dendritic turn to fine. The cracking susceptibility of the Fe-based coating doped a proper content of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> can be reduced because of the decrease in amount of crisp parts in the layers and increase in tenacity of the coatings.

**Key words:** laser cladding; crack; microstructure; Fe-based alloy; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## 引 言

在工作于常温至 400℃ 左右条件下的钢铁机械零

基金项目: 河南省高校创新人才基金资助项目 (1999-125); 河南省高校青年骨干教师资助计划项目基金资助 (2003-218)

作者简介: 晁明举 (1964-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为激光与物质相互作用。

E-mail: chaomingju@zhu.edu.cn

收稿日期: 2004-09-17; 收到修改稿日期: 2004-10-25

部件的易磨易损部位表面上, 采用激光熔覆技术涂敷一层铁基合金来改善表面性能, 不仅因涂层与基材具有良好的相容性, 界面呈现牢固的冶金结合, 而且铁基合金原材料来源广泛, 价格低廉, 具有广阔的应用前景, 对于降低生产成本, 节约昂贵的镍和钴等战略元素的使用具有重要意义, 因而受到极大的关注<sup>[1~6]</sup>。但铁基自熔性合金与镍、钴基自熔性合金相比, 其耐热、耐蚀、抗氧化能力和流动性均较差, 且熔点也较高, 涂层易产生裂纹等缺陷, 影响了其推广应用。G312 铁基自熔性合金粉末是在奥氏体不锈钢的基础上加入 B,

Si元素,这类合金的组织是在奥氏体基体中和晶界上分布着多种复杂的金属间化合物和共晶化合物,这些化合物硬度很大,有比不锈钢高得多的耐磨性<sup>[7]</sup>。但其脆性增大,显著降低合金的韧性,易产生裂纹。其硬度随硼和碳含量增大而增高,耐蚀性能与不锈钢相当。Nb元素在合金钢中具有显著的细晶和减少孔洞的效果,能同时提高钢的强度和韧性<sup>[8~11]</sup>,但其在激光熔覆中的作用尚未见报道。作者在 G312 铁基粉中掺加微量的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末,采用自动送粉方式进行单道和多道搭接激光熔覆,获得了组织均匀、无裂纹的高质量熔覆层,并就 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对熔覆层的组织、硬度分布和裂纹敏感性的影响进行了研究。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

试验基底材料为热轧 45# 钢,样品尺寸为 100mm × 50mm × 19mm。实验前用砂纸打磨 ( $R_a = 0.2\mu\text{m}$ ),并用丙酮清洗干净。实验使用 G312 + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 合金粉末, G312 粉末粒度 -150 ~ +300 目,硬度标称值 HRC (30 ~ 40),标称成分如表 1 所示; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为化学纯,纯度 ≥ 98%。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺入质量分数分别是 0, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% 和 2.0%。

Table 1 Nominal chemical composition of the powder G312

composition	Ni	Cr	B	Si	C	Fe
mass fraction / %	28	12	2.5~3.5	3.0~4.5	0.5	bal

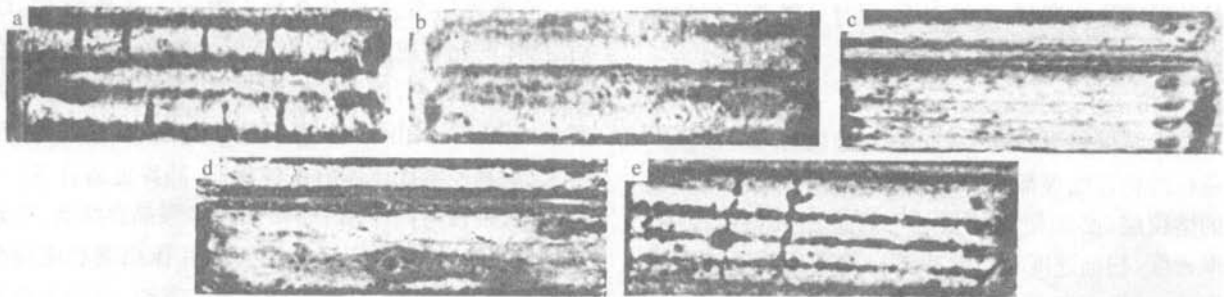


Fig 1 Observation of cracks on the surface of coatings

a—G312 (upper: 2.2kW, bottom: 2.0kW) b—G312 + 0.4% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (upper: 2.2kW, bottom: 2.0kW) c—G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> d—G312 + 0.8% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e—G312 + 1.0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(见图 1a);在同样的扫描速度、离焦量和送粉率下,对 G312 + 0.4% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,当激光功率为 2.0kW 或 2.2kW 时得到了无裂纹的单道熔覆层(见图 1b);对 G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,选择激光功率 2.2kW,进行单道和多道搭接(搭接率 30%)熔覆,均无裂纹出现(见图 1c);对 G312 + 0.8% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,也无裂纹出现,但表面形貌质量有所降低(见图 1d);对 G312 + 1.0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 G312 + 2.0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,熔覆层又出现了裂纹(见图 1e)。此结果表明,当加入适量的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,在适当的工艺条件下,可

### 1.2 试验方法

将按比例配好的合金粉末在球磨机中混合均匀,100℃干燥 2h,进行自动送粉激光熔覆。实验所用激光器为 TJ-HL-5000 横流连续 CO<sub>2</sub> 激光器,光束模式为多模,工作台为 SIEMENS 数控机床,实验中以一定离焦量的聚集光束垂直入射样品表面,同轴吹 Ar 气保护。工艺参数:激光功率 1.6kW ~ 2.2kW,光斑直径 5mm (离焦量 56mm),扫描速度 3mm/s,多道搭接率 30%。

将熔覆后的试样沿垂直于扫描方向线切割,采用渗透法检测覆层表面裂纹。横截面打磨抛光后经 HF + HNO<sub>3</sub> 溶液腐蚀,用 4X-TV 型金相显微镜和 Jeol JSM5600 扫描电镜观察显微组织与横截面微裂纹,采用 RIGAKU D/MAX-3B 型转靶 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析,使用 HXD-1000 显微硬度计测试硬度。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 裂纹检测

单道和多道搭接扫描长度均为 45mm,涂层厚度约 1.1mm,单道宽度约 5mm,多道搭接宽度为 15mm ~ 20mm。对各种工艺条件下获得的熔覆层表面采用渗透法进行裂纹检测,结果如图 1 所示。扫描速度、离焦量和送粉率均一定,激光功率在 1.6kW ~ 2.2kW 之间变化,纯 G312 单道熔覆层均显示出宏观裂纹,裂纹方向基本与扫描方向垂直,无法获得无裂纹的熔覆层

以抑制熔覆层的裂纹出现,降低熔覆层的开裂敏感性。

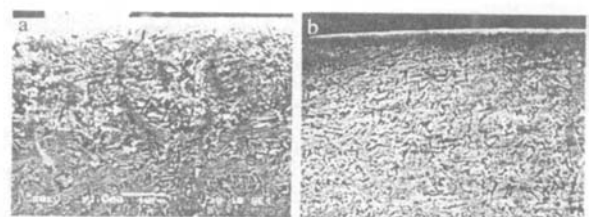


Fig 2 SEM images of clad layers

a—SEM image of the upper of G312 clad layer b—SEM image of the upper of G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> clad layer

对试样横断面进行金相观察表明,在激光功率较低时,熔覆层普遍出现裂纹或孔洞;在激光功率 2.0kW 和 2.2kW 时,250 $\times$ 放大倍数下未发现裂纹。对试样横断面进行 SEM 观察表明,纯 G312 熔覆层中微裂纹较多,主要分布在覆层的表层结构不均匀处(见

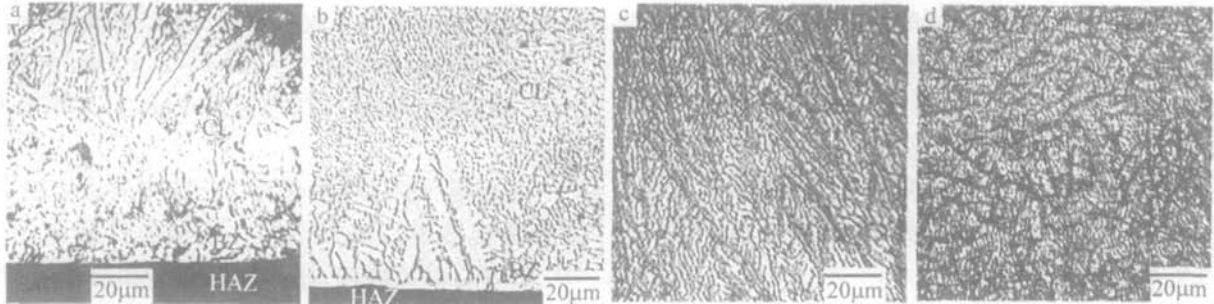


Fig 3 Optical microstructure in the clad layers

a—bottom of G312 coating b—bottom of G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating c—upper-middle of G312 coating d—upper-middle of G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coating

下激光熔覆 G312合金粉末和 G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 合金粉末的熔覆层下部和上中部的金相组织。从图 3a、图 3b 可看出,两个试样的横断面组织均明显地可分为熔覆层(CL)、结合带(BZ)和基底热影响区(HAZ)3部分。加入了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔覆层与基底之间的结合带(BZ)呈现为一条非常明显的连续的白亮带,表明涂层与基底形成了良好的冶金结合。在结合带之上,G312 熔覆层的结构为粗大的树枝晶组织,而加入了 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔覆层则由生长于由平面晶组成的白亮带之上的柱状晶和细小的树枝晶组成。图 3c、图 3d 显示了加入 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后,熔覆层中上部枝晶组织明显细化的效果。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的加入使得原本逆热流生长的粗大且很长的树枝晶的形成受到抑制,变得细小,同时呈现出不同的生长方向。

### 2.3 讨论

实验结果表明,熔覆工艺参数、熔覆粉末性质及其与基材的相容性等都会影响熔覆层的质量。要得到良好的熔覆层,必须使比能量处于合适的取值范围中。功率密度、扫描速度和送粉率都对熔覆层质量有关键的影响,功率密度低、扫描速度快、送粉率大,合金粉末得不到充分的熔化、溶解和对流,涂层与基底结合不良或组织不均匀,是造成熔覆层产生气孔、夹杂的主要原因,从而导致以气孔、夹杂为裂纹源的裂纹产生。针对所用熔覆材料,合理选取工艺参数,在尽量不降低稀释率的前提下,让熔覆材料在熔池中充分熔化和对流,基本可以消除此类裂纹的产生。

在熔覆层中的沿晶和穿晶微裂纹,是熔覆层中最主要的裂纹源,它主要与激光熔覆中熔覆层组织由于剧冷,非平衡凝固所造成的成分偏析有关,另外也与熔覆层中在较低温下共晶凝固组织的微区收缩有关<sup>[12]</sup>,而这两方面是很难在激光熔覆工艺中解决的。要减少

图 2a),一部分裂纹为枝晶间沿晶裂纹,一部分为穿晶裂纹;而加入 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔覆层组织,其结构致密、均匀,未见裂纹(见图 2b)。

### 2.2 显微组织

图 3是在激光功率 2.0kW、扫描速度 3mm/s 条件

和克服此类裂纹的产生,需从激光熔覆材料成分和熔覆层组织着手,改善熔覆层组织的结构和相分布,增强熔覆层的塑韧性,降低熔覆层的裂纹敏感性。金相和电子扫描显微组织分析及其 XRD 图谱分析表明,G312 熔覆层的组织主要为粗大的先共晶析出的 Cr(Fe)碳化物和 Cr(Fe)硼化物相分布在由  $\gamma$ (Fe,Ni) 固溶体和多相金属间化合物组成的共晶体中,一方面由于大量的粗大的碳化物硬质脆性相的存在,造成熔覆层的高脆性,难以承受凝固过程中产生的拉应力;另一方面不同方向生长的共晶团组织在快速凝固过程中发生强烈的组织碰撞,在界面产生较大的微观应力。这两种因素的共同作用,导致激光熔覆层产生裂纹。

在激光熔覆铁基合金粉末中加入适量的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 后,熔体的化学成分改变,熔覆层的组织得到改善。在激光熔覆过程中,熔池的高温会造成部分 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的离解生成 Nb<sup>[13]</sup>。由于 Nb 原子尺寸比 Fe, Cr, Ni 原子尺寸大,与其在奥氏体体内占位相比,晶界更适合 Nb 元素占据,且在奥氏体相中, Nb 可以增强晶界结合,表现为韧性合金化元素<sup>[14]</sup>。原子间相互作用能和电荷分布计算表明,当 Nb 原子占据晶界位置时,电荷重新分布, Nb 原子失去电子,而距 Nb 较近的基体 Fe(或 Cr, Ni) 原子得到电子,从而导致 Nb 原子与周围的 Fe(或 Cr, Ni) 原子相互作用减弱,而 Nb 原子两边的跨晶界的原子间的相互作用加强,像一束两边被绳子捆住的筷子一样不容易分开,可以有效地拉住晶界,使得晶界运动变得困难,反映了替位 Nb 原子强化  $\gamma$ (Fe, Ni) 固溶体晶界的作用<sup>[14]</sup>。另外,部分 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在高温下(1200 $^{\circ}$ C)受 C 的还原作用生成 NbC<sup>[13]</sup>,先共晶析出,降低了熔体中的 C 浓度,减少了 Cr(Fe)碳化物相,同时,先析出的 NbC 成为异质核,提高了凝固结晶过程中的形核率,从而使得熔覆层组织得以细化。因此,

G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔覆层的显微组织 (见图 2b, 图 3b 和图 3d) 虽然与纯 G312 熔覆层的显微组织在总体上相似, 均为先共晶析出的碳化物等强化相分布在由  $\gamma$  (Fe, Ni) 固溶体和多种金属间化合物组成的共晶体中, 但添加 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的熔覆层的组织中, 碳化物硬质相的尺寸大大减小, 且生长方向不同 (见图 3d), 使得熔覆层脆性相体积分数下降, 同时由于 Nb 的细晶和增韧作用, 熔覆层的组织得到均匀细化, 塑韧性提高, 抗裂能力增强。

## 2.4 硬度分布

由图 4 硬度测量结果可知: 熔覆层的硬度存在 3

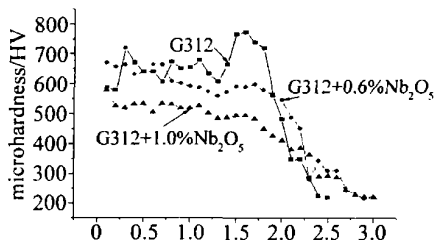


Fig 4 Micro-hardness distributions in the across-section of layers with different contents of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

个台阶, 它们分别对应于熔覆层 (距离表面 0 ~ 1.1mm)、基底热影响区 (距离表面 1.1mm ~ 2.2mm) 和基底的硬度。G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔覆层硬度 (平均 HV<sub>0.3</sub> 600) 虽然比 G312 熔覆层 (平均 HV<sub>0.3</sub> 630) 稍有降低, 但仍达到基底的 2.6 倍左右, 且硬度分布曲线较为平坦均匀; G312 + 1.0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔覆层硬度 (平均 HV<sub>0.3</sub> 510) 分布曲线更为平坦, 但硬度下降严重。与 G312 熔覆层相比, 加入适量 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (质量分数为 0.6%) 的熔覆层, 由于硬质相的均匀细化, 熔覆层韧性的提高, 使得硬度分布更加均匀, 虽然强化相所占体积分数减小造成硬度一定程度的降低, 但组织的颗粒细化可部分抵消硬度的下降。总的来说, G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔覆层的硬度虽然稍有下降, 但其组织分布、塑韧性和抗裂能力均得到了改善和提高。当加入过量的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (质量分数大于 0.8%) 时, 一方面由于 Nb 的增韧作用, 熔覆层中硬质相减少过多, 导致熔覆层硬度下降剧烈; 另一方面, 过多的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在很短的高温时间内离解可能不充分, 产生 Nb 的低价氧化物, 成为熔覆层中的夹杂 (可能成为裂纹源), 影响熔覆层的质量和性能。

## 3 结论

(1) 在适当的工艺条件下, 添加适量的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 可以获得成形良好、无裂纹、组织致密均匀的 G312 铁基

激光熔覆层; 在本次实验条件下, 当激光功率 2.0kW ~ 2.2kW、扫描速度 3mm/s, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入量 0.4% ~ 0.6% (质量分数) 时, 可获得质量良好的涂层。

(2) G312 + 0.6% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔覆层组织为细小的先共晶析出的碳化物等强化相均匀分布在由  $\gamma$  (Fe, Ni) 固溶体和多种金属间化合物组成的共晶体中, 且生长方向不同。

(3) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对铁基熔覆层抗开裂能力的改善的原因是: 一方面, Nb 占据晶界增强了晶界结合, 且可增强熔覆层的韧性, 增强了覆层的抗裂能力; 另一方面, 部分 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 受 C 的还原作用生成 NbC, 先共晶析出, 成为异质核, 提高了凝固结晶过程中的形核率, 使得熔覆层组织得以细化, 且降低了熔体中的 C 浓度, 减少了 Cr(Fe) 碳化物脆性相的体积分数, 熔覆层韧性增强, 裂纹敏感性降低。

## 参考文献

- [1] WU X L, CHEN G N. Nonequilibrium microstructures and their evolution in a Fe-Cr-W-Ni-C laser clad coating [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A270 (2): 183 ~ 189.
- [2] SONG W L, ECHIGOYA J, ZHU B D *et al* Effects of Co on the cracking susceptibility and the microstructure of Fe-Cr-Ni laser-clad layer [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138 (2 ~ 3): 291 ~ 295.
- [3] 李强, 张永忠, 李劲风 *et al* 激光熔覆 316L 不锈钢涂层的结构与腐蚀性能 [J]. 激光技术, 2004, 28 (3): 237 ~ 270.
- [4] 余菊美, 晁明举, 梁二军 *et al* TiO<sub>2</sub> 对铁基合金激光熔覆层组织和性能的影响 [J]. 应用激光, 2003, 23 (4): 201 ~ 204.
- [5] 张庆茂, 何金江, 刘文今 *et al* 激光熔覆 Zr/FeCSB 涂层的组织和性能 [J]. 激光技术, 2003, 27 (2): 81 ~ 84, 93.
- [6] 周二华, 曾晓雁, 吴新伟 *et al* A3 钢表面激光熔覆 Fe-WC 金属陶瓷复合层的研究 [J]. 激光技术, 1997, 21 (1): 34 ~ 37.
- [7] 机械制造工艺材料技术手册编写组. 机械制造工艺材料技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1993. 570.
- [8] WATANABE H, MUROGA T. The effects of oversized solute addition on microstructural evolution in Fe-Cr-Ni alloys during electron irradiation [J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 239 (1 ~ 3): 95 ~ 98.
- [9] SU Y L, CHEN K Y. The influence of niobium, chromium, molybdenum and carbon on the sliding wear behavior of nickel-base hardfacing alloys [J]. Wear, 1997, 209 (1 ~ 2): 160 ~ 170.
- [10] 林滋泉, 敖列哥, 郝森. 鞍钢钒、钛、铌微合金钢的应用与开发 [J]. 钢铁钒钛, 2001, 22 (1): 1 ~ 6.
- [11] YAMAMOTO K, KMURA Y, WE F G *et al* Design of laves phase strengthened ferritic heat resisting steels in the Fe-Cr-Nb(-Ni) system [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A329 ~ A331: 249 ~ 254.
- [12] 宋武林, 朱蓓蒂, 罗慧倩 *et al* Fe-Cr-Ni 合金激光熔覆层显微缺陷及开裂行为的研究 [J]. 应用激光, 1996, 16 (2): 62 ~ 65.
- [13] 刘建辉, 沈芬, 董一诚. 碳还原氧化铌机理的研究 [J]. 有色冶金, 1999, 28 (6): 27 ~ 29, 45.
- [14] 尚家香, 赵栋梁, 王崇愚. 合金化元素 Nb 在铁  $\gamma$  相中的占位倾向及对晶界的影响 [J]. 中国科学, 2003, E33 (1): 19 ~ 24.