

硬面合金中碳氮析出物的研究

杨可, 余圣甫, 陶潘峰, 李文婷, 周强

(华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要:硬面合金是利用研制的氮合金自保护硬面药芯焊丝在低碳钢板上堆焊得到。Nb 和 Ti 作为最有效的碳氮合金化元素被加入到硬面合金中。用光学显微镜、扫描电镜、电子探针研究了硬面合金中碳氮析出物形态和组成, 并进行了热力学分析, 讨论了碳氮析出物对组织的影响。结果表明:硬面合金中的碳氮析出物为分布在晶界和位错上的 MX ($M = \text{合金元素}, X = \text{C, N}$) 复合型碳氮化物, 焊态和热处理条件下具有不同的数量和尺寸。初生碳氮析出物在焊缝凝固过程中形成, 并具有较大尺寸; 细小的二次碳氮析出物能在堆焊热处理后大量弥散析出, 对基体产生明显硬化作用。硬面合金中的碳氮析出沿位错和晶界弥散分布, 抑制了富 Cr 析出相的形成并改善耐晶界腐蚀性能。

关键词:碳氮化物; 析出物; 硬面合金

中图分类号: TG 422.3 文献标识码: A

0 引言

硬面堆焊技术是在机械工程表面熔敷一层或数层具有一定特殊性能材料的工艺过程, 广泛用于提高机械工程结构的耐磨性能。大量的硬面材料被广泛运用。例如采用氮合金化的 Cr13 马氏体不锈钢硬面材料, 由于碳氮化物的强化作用, 具有优异的耐磨性能^[1-3]。铌和钛是强碳氮化物形成元素, 硬面合金中加入微量的铌和钛, 能在基体上析出大量弥散分布、形状规则、高硬度、高熔点的碳氮化物, 使得基体强化, 机械性能提高, 热疲劳性能改善, 耐磨性提高^[4]。因此, 碳氮析出物在硬面合金中的结构和演变过程十分重要。

作者利用研制的氮合金化自保护硬面药芯焊丝制备出 Fe-Cr13-Mn-N 硬面合金, Nb 和 Ti 作为碳氮化物形成元素被加入。对硬面合金中的碳氮析出物的形貌和析出过程, 以及对基体的影响进行了研究。

1 实验材料与方法

试验材料有 H08A 钢带, 低碳铬铁、锰铁、硅铁、铌铁及氮化铬等合金粉。合金粉混合均匀, 在药芯焊丝设备上制造成直径为 $\Phi 2.4$ mm 的药芯焊丝。焊接工艺参数如下: 焊接电压为 28~32 V,

焊接电流为 280~350 A, 焊丝伸出长度为 15~20 mm, 焊接速度为 18~23 m/h, 采用直流正接。在低碳钢板上堆焊六层以上, 保证堆焊层金属厚度在 15 mm 以上, 用线切割机在堆焊层上切割试样尺寸为 20 mm × 10 mm × 5 mm。图 1 为制取试样的过程, 焊缝与母材基体的结合良好, 没有出现裂纹。母材与硬面合金的化学成分如表 1 所示, 可以看出这正是一种典型的 Cr13 马氏体不锈钢, 并且具有足量的 N, 没有气孔产生。

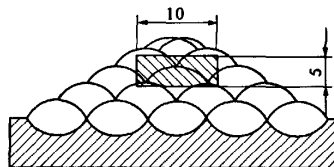


图1 制取试验

Fig. 1 Arrangement of the sample in the beads

制取六个试样平均分为两组, 其中一组试样进 550 °C 热处理并保温 1 h。用 Axiovert 200MAT 光学显微镜观察堆焊层金属的显微组织(试样经磨制抛光后, 用王水腐蚀), 用 HR-150AL 洛氏硬度试验机测量堆焊层金属的硬度, 用 JXA-8800R 型电子探针测量堆焊金属的氮碳物质点, 随机取 30 个区域采用 5 000 倍下的扫描电镜观测和利用图像分析软件对碳氮析出物的尺寸分

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 湖北省科技攻关计划资助项目(2002AA107B03)

作者简介: 杨可(1983-), 男, 四川通江人, 华中科技大学博士研究生, 主要从事新型焊接材料的开发与冶金行为的研究, E-mail: yangke_hust@yahoo.cn.

表 1 硬面合金与母材主要化学成分的质量分数

Tab. 1 Chemical compositions of hardfacing alloy and substrate										%
项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Nb	N	Other
Steel plate	0.14	0.30	0.55	0.045	0.050	—	—	—	—	—
Hardfacing alloy	0.11	0.39	1.57	0.009	0.007	13.72	0.68	0.45	0.12	—

布、平均尺寸和面积分数进行分析.

2 结果与讨论

焊态和热处理的试样组织如图 2 所示. 图 2 (a) 为自保护焊堆焊层焊态组织, 显微组织为板

条马氏体组织加残余奥氏体, 在晶界处和马氏体基体上面都分布有一些细小的质点; 图 2(b) 自保护焊堆焊层热处理组织, 显微组织为回火马氏体和更多析出物.

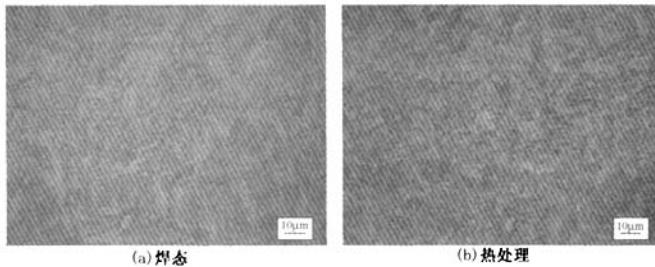


图 2 焊态和热处理条件下试样的显微组织

Fig. 2 Microstructure of samples in as-welded and heat-treated conditions

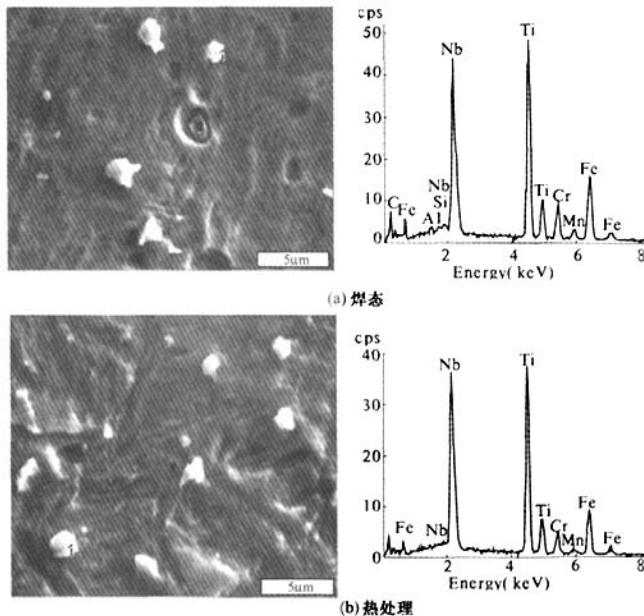


图 3 堆焊层试样焊态和热处理组织和能谱图

Fig. 3 Microstructures and energy spectrum figure of sample in as-welded and heat-treated conditions

碳氮析出物的形貌和化学成分如图 3 所示. 能谱分析显示有 N、Nb 和 Ti 的峰值, 说明这是一种 MX ($M = Nb, Ti; X = C, N$) 的碳氮化合物, 并具有典型的方形特征^[5-6]. 在焊态试样中, 少量的碳氮析出物被观察到如图 3(a); 在热处理试样中,

出现大量的细小的析出物, 在晶界和基体上分布更弥散如图 3(b). Nb 和 Ti 与 C、N 比 Cr 有着很好的亲和力, 形成稳定的碳氮化合物. 通过这种方式, 避免了在晶界处形成连续网状的 $Cr_{23}C_6$.

碳氮化物的尺寸分布如图 4 所示, 可以看出

碳氮化物的尺寸均小于 3.5 μm。在焊态试样,大部分的碳氮化物尺寸在 1~3 μm 之间;但是在热处理试样,小于 1 μm 的碳氮化物占据了主导地位。而两种试样的大尺寸粒子(>1 μm)数量基本没有变化。

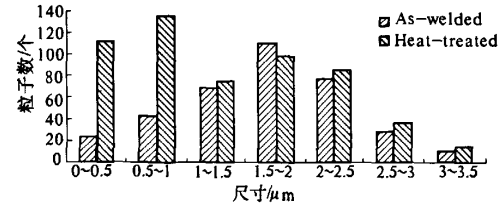


图4 碳氮析出物的尺寸分布
Fig.4 Size distribution of carbonitride precipitates

表2给出了观察的碳氮化物的数据,可见热处理试样的碳氮化物明显多于焊态试样,但是平均尺寸却明显减小。焊态和热处理试样的碳氮化物的面积分数分别为2.8%和3.3%。表2中的数据清楚说明试样进行热处理后有大量的碳氮化物沉淀析出。析出的碳氮化物弥散分布在位错、缺陷和晶界处,对基体产生显著的二次硬化作用^[5,7]。两种试样的平均硬度如表3所示,可以看出热处理试样的硬度(HRC45.6)明显高于焊态试样(HRC43.6),大量的碳氮析出物提高了硬面合金的硬度。

表2 碳氮析出物数据

Tab.2 Statistical data of carbonitride precipitates						
Sample	Total number	Average size /μm	Area fraction /%	Size distribution/%		
				<1 μm	1.0~3.0 μm	>3 μm
As-welded	361	1.51	2.8	18.3	79.5	2.2
Heat-treated	555	1.15	3.3	44.5	53.0	2.5

表3 试样的硬度值

Tab.3 Hardness values of samples	
Sample	Average hardness (HRC)
As-welded	43.6
Heat-treated	45.6

3 热力学分析

钢中Nb、Ti的碳化物、氮化物的点阵常数相差很小,属于同一类晶型,它们的碳化物、氮化物往往是复合型的^[8-9]。在Fe-Cr13-Mn-N硬面合金中,Nb和Ti作为碳氮化物形成元素被加入,Nb和Ti的碳氮化物热力学计算可以认出形成Nb、Ti的二元碳化物和氮化物的复合。

在焊接过程中,硬面合金中形成碳氮化物的反应式如下:

[M] + [X] = MX (1)

式中:M为合金元素(Nb、Ti),X为C和N。M和X在硬面合金中的反应平衡方程如为

lgx_Mx_X = ΔG° / (2.3026RT) (2)

式中:x_M,x_X是M和X的活度;ΔG°是自由能;R为常数,R=8.314 J/Kmol;T是开氏温度。

元素的活性系数公式为

lgf_i = ∑ e_i^j[j] (3)

x_i = f_i · w_j (4)

e_i是相互作用系数 e_i = (2557/T - 0.365) · e_i(1873) (5)

e_i(1873)根据文献[10]计算得出在1873 K的相互作用系数。

Nb和Ti的碳化物、氮化物二元化合物的平衡方程如下^[8]:

lgx_{Nb}x_N = 2.80 - 8500/T (6)

lgx_{Nb}x_C = 3.42 - 7900/T (7)

lgx_{Ti}x_N = 0.32 - 8000/T (8)

lgx_{Ti}x_C = 2.75 - 7500/T (9)

利用式(3)~(9),计算出二元化合物的平衡温度如表4所示。

表4 硬面合金中二元析出物的平衡析出温度

Tab.4 Equilibrium temperature of binary carbonitride particles in hardfacing alloy	
Particale	Temperature/K
TiN	2881
TiC	2043
NbN	1999
NbC	1550

硬面合金的熔点温度大约在1650~1750 K,由表4中的数据可知TiN、TiC和NbN能够在液态金属满足热力学条件下形成,但是NbC形成温度不在这个范围。在焊接过程中,间隙原子C和N能够迅速在熔池中中和Nb、Ti结合。由于TiN、TiC和NbN的析出温度高于硬面合金的熔点,所以初生的TiN、TiC和NbN析出物能够形成并长大到较大尺寸(>1 μm)。由于焊接的热输入和焊渣的保护作用,在熔敷金属缓慢冷却的过程中有少量的二次碳氮析出物能够析出并具有细小的尺寸(<1 μm)。经过焊后550℃热处理

理,大量的二次碳氮析出物弥散析出,对硬面合金产生二次硬化作用。

4 结论

硬面合金中的碳氮析出物为弥散分布在晶界和位错的MX复合物($M = Nb, Ti; X = C, N$),焊态和热处理下状态具有不同的数量和尺寸,所有的碳氮析出物尺寸均小于 $3.5\ \mu\text{m}$ 。在焊态条件下,初生的碳氮化物在液态金属凝固过程中形成并具有较大尺寸($>1\ \mu\text{m}$),少量细小的二次碳氮析出物($<1\ \mu\text{m}$)在焊缝冷却过程中沉淀析出。在热处理条件下,大量的二次碳氮化物弥散析出,对硬面合金产生显著的二次硬化作用。硬面合金中的碳氮析出沿位错和晶界弥散分布,抑制了富Cr析出相的形成并改善耐晶界腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 余圣甫,焦桂珊,谢明立,等. 新型明弧硬面药芯焊丝研制[J]. 华中科技大学学报,2004,32(11):18-20.
- [2] 李延娜,余圣甫,杨可,等. 氮碳合金化自保护硬面药芯焊丝堆焊层的组织与性能[J]. 机械工程材料,2007,31(7):38-41.
- [3] BERNIS H. Increasing the wear resistance of stainless steels [J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2007, 38(6): 464-472.
- [4] YANG K, YU S F, LI Y B, et al. Effect of carbonitride precipitates on the abrasive wear behaviour of hardfacing alloy. *Applied Surface Science* [J]. 2008, 254(16):5023-5027.
- [5] SOURMAIL T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels [J]. *Materials Science and Technology*, 2001, 17(1):1-14.
- [6] KÄLLQVIST J, ANDRÉN H O. Developmet of precipitate size and volume fraction of niobium carbonitrides in stabilized stainless steel [J]. *Materials Science and Technology*, 2000,16:1181-1185.
- [7] HAWK J A, SIMMONS J W, RAWERS J C. Effect of nitrogen alloying on the microstructure and abrasive wear of stainless steels [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1994, 3(2):261-272.
- [8] 陈茂爱,武传松,杨敏,等. Ti-V-Nb微合金钢第二相粒子在焊接热循环过程中的变化规律[J]. 金属学报,2004,40(2):148-154.
- [9] ZHANG Y B, REN D Y. Effect of strong carbide forming elements in hardfacing weld metal [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2004, 11(1):71-74.
- [10] 魏寿昆. 冶金过程热力学[M]. 上海:上海科学技术出版社,1980. 37-40.

Study on Carbonitride Precipitates in Hardfacing Alloy with Nitrogen Strengthening

YANG Ke, YU Sheng-fu, TAO Pan-feng, LI Wen-ting, ZHOU Qiang

(College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The hardfacing alloy was deposited onto a low carbon steel substrate by self-shielded arc welding using nitrogen alloying self-shielded hardfacing flux-cored wire. Nb and Ti as the most effective carbonitride alloying elements were added in the hardfacing alloy. Carbonitride in hardfacing alloy was investigated by optical microscopy, scanning microscopy and electron probe microanalyser. The thermodynamics and the effect on the matrix of the formation of carbonitride were discussed. It was revealed that carbonitride particles were complex MX precipitate ($M = \text{alloy elements}; X = C, N$) distributing on grain boundary and dislocations of the hardfacing alloy with different numbers and sizes in as-welded and heat-treated conditions. Primary MX precipitates were readily distinguished from the secondary ones by their large size and morphology as they were formed already during solidification. A large number of secondary carbonitride can be precipitated out with fine size and great hardening effect after heat treatment. Precipitation of carbonitride in hardfacing alloy prevents the formation of chromium-rich phase at grain boundaries and concomitant intergranular chromium depletion.

Key words: carbonitride; precipitate; hardfacing alloy