

文章编号: 1001-3806(2015)02-0274-06

激光合金化 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-NiWC}$ 涂层的磨蚀性能研究

王昆¹, 孙桂芳^{1,2*}, 张尉³, 冯爱新¹, 袁国定⁴

(1. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013; 2. 东南大学 机械工程学院, 南京 211189; 3. 江苏联冠科机械有限公司, 张家港 215624; 4. 南通理工学院, 南通 226002)

摘要: 为了提高不锈钢桨叶的表面耐磨蚀性能, 采用激光合金化技术在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面制备了 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-NiWC}$ 合金化层, 原位获得均由枝晶、共晶和未熔氧化铝颗粒组成的高锰钢基复合耐磨蚀涂层, 并通过正交试验研究了两种合金化层的显微组织和耐磨蚀性能。结果表明, 所有的正交参量下激光合金化 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ 均可提高不锈钢的耐磨性, 但耐蚀性有的提高, 有的降低; 参量因素对合金化层耐磨性的影响顺序为 Al_2O_3 添加量、扫描速率、激光功率, 对耐蚀性的影响次序则恰恰相反; Al_2O_3 添加量决定了 $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层中硬质相的含量, 从而决定了涂层硬度和耐磨性; 两种合金化层表面均发生晶界腐蚀、晶粒内和晶界处的点蚀, 其耐蚀性与其多种组织、物相及各自的化学成分和耐蚀性及组织均匀性相关。

关键词: 激光技术; 1Cr18Ni9Ti 不锈钢; 磨损; 腐蚀; $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-NiWC}$ **中图分类号:** TG172 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs. issn. 1001-3806. 2015. 02. 027

Wear-corrosion properties of laser alloyed $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-NiWC}$ layers

WANG Kun¹, SUN Guifang^{1,2}, ZHANG Wei³, FENG Aixin¹, YUAN Guoding⁴

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 3. Jiangsu Lianguan Machinery Co., LTD, Zhangjiagang 215624, China; 4. Nantong Polytechnic College, Nantong 226002, China)

Abstract: The alloyed layers of $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-NiWC}$ were fabricated on 1Cr18Ni9Ti stainless steel by laser surface alloying to improve wear-corrosion resistance of stainless steel blades. High Mn-matrix composite coatings were in-situ fabricated which were composed of dendrites, eutectics and undissolved Al_2O_3 particles. Microstructure, wear and corrosion behavior of both the alloyed layers were investigated by orthogonal experiments. The results show that wear resistance is improved under all 9 sets of orthogonal parameters, while corrosion resistance is improved or decreased, varying with parameters. Wear resistance of the alloyed layers is influenced most by the addition amount of Al_2O_3 , followed by scanning speed and laser power, while corrosion resistance is influenced inversely. Addition amount of Al_2O_3 affects the hard phase amount in the alloyed layers, determining hardness and wear resistance of the alloyed layers. Intergranular corrosion in combination with pitting in the grains and grain boundaries are observed in both kinds of alloyed layers. Corrosion resistance is determined by the various microstructure, phases, the unique chemical composition and corrosion characteristic of the phases and the homogeneity of the microstructure.

Key words: laser technique; 1Cr18Ni9Ti stainless steel; wear; corrosion; $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3$; $\text{Mn-Al}_2\text{O}_3\text{-NiWC}$

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201070); 江苏省科技计划资助项目(BK2012713); 高等学校博士学科点专项科研基金联合资助项目(20113227120006); 南通市科技计划资助项目(BK2013044)

作者简介: 王昆(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面强化技术的研究。

* 通讯联系人。E-mail:gfsun82@gmail.com

收稿日期: 2014-02-27; 收到修改稿日期: 2014-05-12

引言

桨叶是塑料混料设备的主要结构部件, 在使用过程中的失效方式为疲劳、裂纹和剥落。目前国内混料设备中的桨叶基本上采用耐蚀性高、塑性高、韧性和低温韧性好的普通奥氏体不锈钢^[1]。但是这种材料硬度较低、耐磨性不好, 导致其使用寿命较短^[2]。当填料硬度较高时(如高浓度 CaCO_3 、玻璃

纤维、玻璃微珠等),严重的磨损不仅会降低高速混合机的使用寿命,而且这些粉末混入物料中,会对聚氯乙烯(polyvinyl chloride,PVC)等塑料制品造成重金属污染,加速塑料的降解老化速率^[3],更加缩短其使用寿命。为此,延长桨叶的使用寿命,对提高混料设备使用寿命具有重要意义。

激光表面改性技术可以改善表面的耐磨和耐蚀性而不影响材料内部固有的韧性等优良特性^[4-6]。高锰钢在服役过程中具有加工硬化效应。为提高桨叶表面的耐磨蚀性能,将高锰钢的形变硬化效应“移植”于桨叶表层。鉴于 Al₂O₃ 陶瓷涂层的高耐磨性、耐蚀性、耐高温性等优良性能^[7],前期研究结果已经表明,当 Al₂O₃ 硬质相颗粒添加比例为 30%、激光功率为 2kW、激光扫描速率为 15mm/s 时,合金化层耐磨性是基体的 4 倍^[8]。说明激光表面合金化 Mn-Al₂O₃ 得到的高锰钢基复合耐磨层具有良好的耐磨性能。

本文中着重分析正交实验下所制备的合金化层的腐蚀性能:采用静态全浸泡实验法对合金化层和不锈钢基体进行腐蚀试验,测量其腐蚀失重。采用扫描电子显微镜分析试样的腐蚀形貌,利用 X 射线衍射(X-ray diffraction,XRD)分析腐蚀表面的物相,探讨其腐蚀机制。并在正交试验条件下,分析工艺因素对耐磨性和耐蚀性的影响程度。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料和参量

实验中所用材料为制造桨叶所用的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢,其成分见表 1 所示。实验中使用武汉金石凯的 GS-TFL-10k 型 CO₂ 激光器,采用预置粉末法。激光合金化粉末由 Mn(48 μm),Al₂O₃(75 μm)和 NiWC(75 μm)粉末混合研磨组成。对于

Table 1 Chemical composition (mass fraction) of 1Cr18Ni9Ti austenite stainless steel

w(Fe)	w(C)	w(Cr)	w(Ni)	w(Ti)	w(Mn)
0.6781~0.742	≤0.0012	0.17~0.19	0.08~0.11	0.008	≤0.02

Table 2 Processing parameters for sample 2

No.	mass fraction of Al ₂ O ₃ -NiWC	power/kW	scanning speed/(mm·s ⁻¹)
2-1	0.70	1	10
2-2	0.70	1.5	15
2-3	0.70	2	20
2-4	0.70	1.5	10

Mn-Al₂O₃ 涂层(试样 1)的制备方法和工艺参量见参考文献[8]中的表 2。在试样 1 的优化工艺参量范围内,制备 Mn-Al₂O₃-NiWC 合金化层(试样 2),其工艺参量见表 2。其中 Al₂O₃ 和 NiWC 的质量分数分别为 0.5。

1.2 磨损试验

采用美国 CETR UMT-2(Bruker Corporation) 多功能摩擦磨损测试机对试样 1 合金化层和对比试样基体进行干滑动摩擦磨损试验。磨损方式为球盘式室温空气中干滑移磨损。磨损盘为激光合金化层表面和基体表面,试样尺寸为 20mm × 15mm × 10mm,磨损试样表面打磨抛光,载荷为 10N,旋转角速率为 300r/min,磨损时间为 600s,磨损直径为 4mm。摩擦副为 440-C 不锈钢钢珠(其硬度为 HRC62,硬度大于试样)。所有的合金化试样在实验前后分别经酒精超声波清洗 3min。用精度为 0.1mg 的 Z13603 型电子天平依次称量合金化试样和基体磨损前后的重量,得出磨损的损失量。

1.3 腐蚀试验

采用静态全浸泡实验测试试样 1 和试样 2 合金化层腐蚀性能。将除激光处理表面之外的 5 个面保护起来,只露出激光合金化层,其表面积为 20mm × 15mm。然后将激光合金化处理和未处理的不锈钢试样分别放入腐蚀溶液中全浸泡,腐蚀介质为含 HCl 的质量分数为 0.1 的溶液,测试温度为室温(23℃)。浸泡 7d(168h)后取出试样,放入酒精溶液中用超声波清洗,并用吹风机快速干燥。用精度为 0.1mg 的电子天平称量浸泡前后试样的重量变化,用失重法计算平均腐蚀速率。每种工艺参量做 5 个平行实验,以腐蚀速率的平均值来表征试样的耐腐蚀性能。

失重法计算腐蚀速率公式如下:

$$v = \frac{W_f - W_b}{S \times t} \quad (1)$$

式中,腐蚀速率 v 的单位为 g/(m² · h);W_f 为实验前试样的重量,单位为 g;W_b 为实验后试样的重量,单位为 g;S 为试样的总面积,单位为 m²;t 为实验时间,单位为 h。

在扫描电镜下观察腐蚀后的合金化层表面的腐蚀情况。

2 试验结果与分析

2.1 试样1磨损情况分析

图1所示为基体0、试样1-1~试样1-9的激光合金化层和基体在相同磨损参量下的磨损质量损失。由图可知,9个正交参量下,激光合金化层的耐磨性较基体皆有显著提高。在基体表面合金化Mn-Al₂O₃后,其硬度得到了提高,耐磨性明显提高。由图可以直观看出,1-1,1-2和1-3这3个试样的磨损损失量最小,它们具有相同的硬质相添加量,是所有试样中硬质相添加量最多的,呈现出最佳耐磨性。

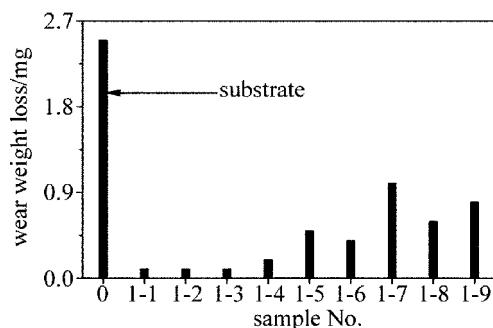


Fig. 1 Wear weight loss of the substrate and alloyed layers on sample 1

根据参考文献[8]中所涉及的正交分析方法,将3个工艺参量(3个因素分别是Al₂O₃硬质相颗粒添加比例A,激光功率B,激光扫描速率C,其3个水平分别为A₁=70%,A₂=50%,A₃=30%;B₁=1kW,B₂=1.5kW,B₃=2kW;C₁=10mm/s,C₂=15mm/s,C₃=20mm/s)的平均磨损量列于图2中。由图2可见:(1)Al₂O₃的添加量越大,磨损损失量越小;(2)激光功率为1.5kW时,磨损损失量最少,但是3种激光功率水平之间的相差并不大;(3)激光扫描速率为10mm/s和15mm/s的时候磨损损失量区别不大,但是随着扫描速率的提高,磨损损失量随之提高。优化出最佳工艺组合为:Al₂O₃硬质相添加量70%,激光功率1.5kW,扫描速率10mm/s。

本实验中,Al₂O₃硬质相颗粒添加比例、激光功率和激光扫描速率这3个因素在磨损量中的极差分布分别为0.0007,0.00003,0.00016。可见,对磨损

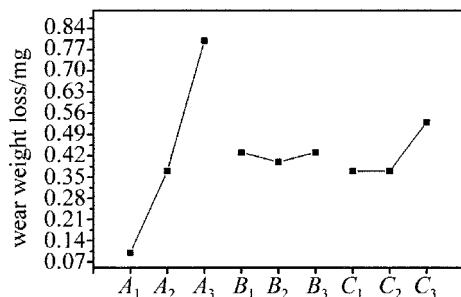


Fig. 2 The diagram between wear and three process parameters of sample 1

性能影响最大的因素是硬质相添加比例,其次是激光的扫描速率,激光功率的影响最小。并且激光功率和扫描速率对显微硬度的影响程度较Al₂O₃添加量而言非常小。

2.2 试样1和试样2的显微组织

根据腐蚀结果,选出试样1-5和试样2-4来分析显微组织,见图3。图3a和图3b所示为试样1-5的显微组织,可见到大量分布于枝晶内的未熔Al₂O₃颗粒。这些颗粒在磨损过程中将起到保护基底免受磨损的作用。图3c所示为沿着试样2-4合金化层的元素分布图。可见铁元素仍然是合金化层中的主要元素,实现了合金化。另外,上面也分布有大量未熔Al₂O₃颗粒。图3d所示为试样2-4的显微组织,除未熔Al₂O₃颗粒外,还有大量覆盖于枝晶和共晶上面的大块状物质。

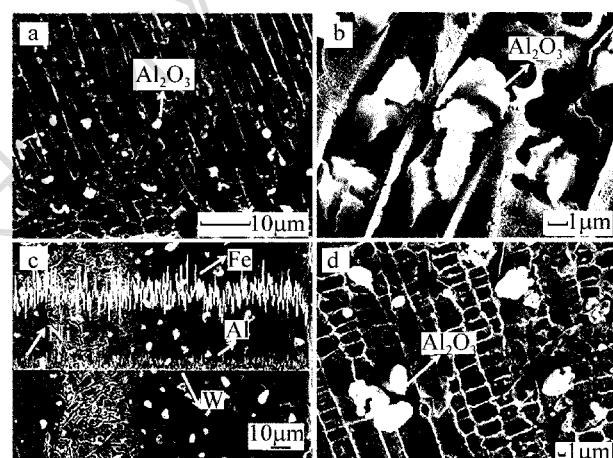


Fig. 3 Microstructure of sample
a,b—sample 1-5 c,d—sample 2-4

2.3 腐蚀情况分析

2.3.1 腐蚀试验结果分析 图4所示为基体与试样1和试样2的平均腐蚀率的对比图。可见,在静置于质量分数为0.1的HCl的溶液中的腐蚀实验中,某些参量下合金化层的腐蚀率低于基体,而某些参量下则高于基体。

对于试样1,Al₂O₃硬质相颗粒添加比例、激光功率、激光扫描速率这3个因素在腐蚀率中的极差分布分别为0.059,0.079,0.066。可见,对腐蚀性能影响最大的因素是激光功率,其次是激光的扫描速率,最后是硬质相添加比例。这与其对磨损性能的影响顺序恰好是相反的。这主要是因为硬质相的添加量决定了复合涂层中硬质相的含量,从而决定了其硬度和耐磨性。而耐蚀性则与试样的显微组织及各相的分布和各不同组织的耐蚀性均相关。后面

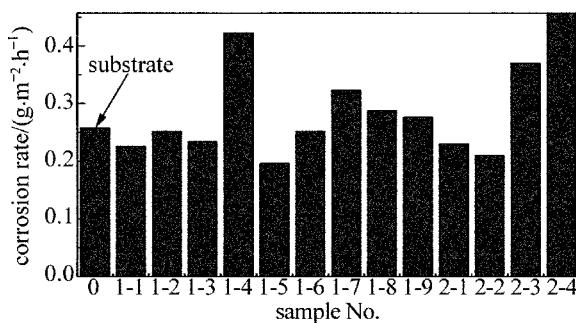


Fig. 4 The average corrosion rate between substrate and alloyed layers 将结合腐蚀表面形貌和物相来讨论。

对合金化层的磨损量和平均腐蚀率进行综合比较。以基体的磨损量和平均腐蚀率为 1, 分别计量合金化层的相对耐磨性和耐蚀性, 将结果列于表 3 中。可见, 在 9 个正交参量下, 试样 1 合金化层的相对耐磨性较基体得到大幅度提高, 最大可达到 25 倍。而试样 1 合金化层的耐蚀性仅在某些参量下得到提高, 最大为 1.32 倍, 在某些参量下耐蚀性反而降低。试样 2 的耐蚀性也和试样 1 相似, 在某些参量下耐蚀性提高, 某些降低。这主要是因为奥氏体不锈钢基本本身就具有较高的耐蚀性而耐磨性较低。故激光合金化处理后由于激光的快速加热和快速冷却形成的固溶强化、细晶强化等作用而大幅提高了基体的耐磨性。由于扫描速率为 10mm/s 和 20mm/s 的时候, 合金化层腐蚀率相差较小, 故综合考虑工艺参量对合金化层耐磨性和耐蚀性的影响, 优化工艺参量定为: Al₂O₃ 硬质相添加量 70%, 激光功率 1.5kW, 扫描速率 10mm/s。

Table 3 Relative wear and corrosion resistance

No.	relative wear resistance	relative corrosion resistance
substrate	1	1
1-1	25	1.14
1-2	25	1.02
1-3	25	1.10
1-4	12.5	0.61
1-5	5	1.32
1-6	6.25	1.02
1-7	2.5	0.80
1-8	4.17	0.90
1-9	3.13	0.93
2-1	—	1.12
2-2	—	1.23
2-3	—	0.70
2-4	—	0.42

2.3.2 腐蚀试样物相分析 以正交分析优化所得

出的合金化层的最佳平均腐蚀率(Al₂O₃硬质相颗粒添加量为 50%, 激光功率为 1.5kW, 激光扫描速率 20mm/s)的试样 1-5 为例, 研究合金化层经腐蚀后表面形成的物相。图 5 所示为腐蚀后激光合金化层的 X 射线衍射结果。可见, 腐蚀后的激光合金化层中形成了奥氏体、Cr₇C₃、Al₂O₃ 和 TiC_{0.957}。由于 Al₂O₃ 的存在可以提高合金化层耐蚀性, 所以激光合金化层的耐蚀性随着 Al₂O₃ 添加量的增加而增加。这与正交试验结果分析的趋势吻合。

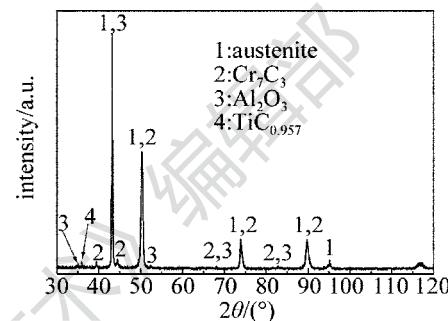


Fig. 5 XRD pattern of sample 1-5 after corrosion

2.3.3 腐蚀试样表面形貌及机理分析 图 6 为腐蚀后试样 1-5(见图 6a~图 6d)和试样 2-4(见图 6e 和图 6f)激光合金化层的表面形貌。

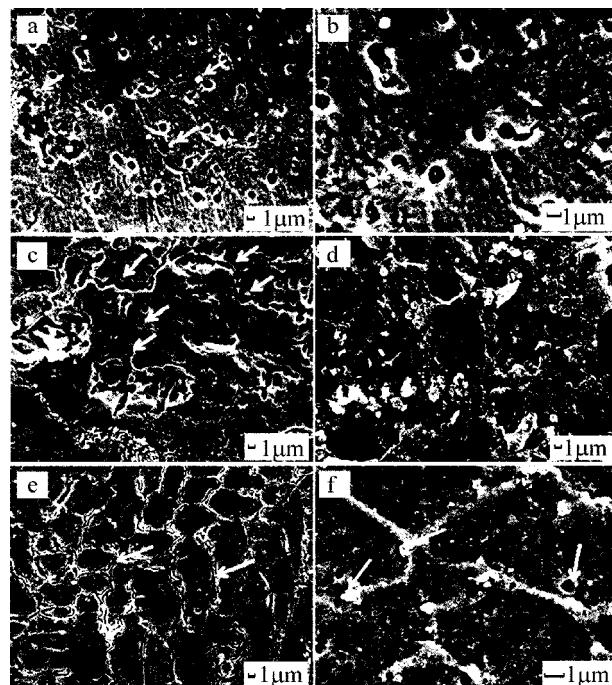


Fig. 6 Microstructures of sample after corrosion
a ~ d—sample 1-5 e, f—sample 2-4

由图 6a 和图 6b 可以看出腐蚀表面发生了点蚀, 如箭头所示。大量规则方形细小颗粒因被腐蚀而从基体中脱落出来。结合 XRD 分析, 该物质为

$TiC_{0.957}$ 。DONG 等人研究的激光熔覆 Ni 基 TiC 强化复合涂层中也内生出类似形状的 TiC 颗粒^[9]。由图 6c 可以看出合金化层除发生点蚀外,还发生晶间腐蚀。腐蚀表面沿着晶界产生条状带(如图 6c 中箭头所示)。夹杂物、晶界沉淀、晶界等都容易是点蚀的形核地点^[10]。这些物质与晶粒间存在不同程度的间隙。这些间隙的形成可以用贫铬理论来解释:一些碳化物析出会消耗晶界处大量的铬,导致晶界周围的铬含量低于钝化所需的限量,贫铬区随即形成,破坏了表面的钝态,晶界周围的电位下降,更低于碳化物的电位;而由于晶粒仍维持高电位的钝态,这样便形成了以晶粒和碳化物为阴极,晶界处为阳极的钝化-活化短路电偶腐蚀电池,该电池具有大的阴极(晶粒)与小的阳极(晶界的贫铬区)的面积比,晶界活性电流密度很大,晶界处的材料在这种情况下发生严重的阳极溶解。结果在贫铬的晶界发生晶间腐蚀。因此,在图 6c 所示条状带可以看为点蚀在晶界的聚集,相当于沿晶界的裂纹,对其力学性能造成不良影响。在富含 Cl^- 的酸性环境中,基体的主要腐蚀形式是点蚀、晶间腐蚀^[5,10],同合金化层的腐蚀原理相同。由图 6d 可以看出,在激光合金化层表面经由腐蚀之后生成了一些复杂的氧化物,其能谱图见图 7。从图 6e 中可见,试样 2-4 合金化层中在晶界处发生严重沿晶腐蚀,并且出现晶界处物质的脱落。图 6f 中可见,枝晶内部和晶界处的点蚀坑,如箭头所示。

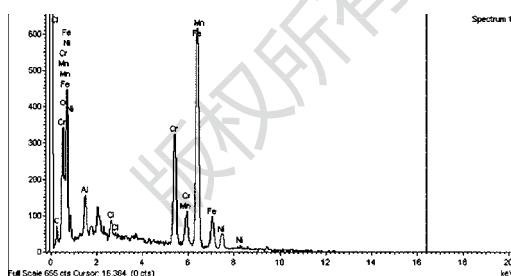


Fig. 7 Energy dispersive spectrometry pattern of the corroded surface shown in Fig. 6d

研究表明,基体 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢本身具有良好的耐蚀性。同样耐蚀性良好的 Al_2O_3 硬质相的引入一则可以提高合金化层的耐蚀性,二则其引入势必会引起组织均匀性变差,对耐蚀性造成不良影响。此外,复合添加的 Mn 对提高不锈钢的耐腐蚀性起到了消极作用^[11]。Mn 和 Ni 一样是能和 Fe 形成无限互溶固溶体(奥氏体)的元素,以 Mn 代 Ni 从获得奥氏体来说,理论上是可行的。Mn 有比

Ni 大的固溶强化效应,使 Mn 钢的机械性能改善,提高其耐磨性。但是 Mn 不能像 Ni 那样促进钢的钝化,Mn 在酸性环境中难以形成钝化膜^[12],Mn 稳定奥氏体的能力只为 Ni 的 1/2,故以 Mn 代 Ni 会降低合金化层的耐蚀性;再者,Mn 还比较容易促使 Cr 钢形成 σ 相,MnS 夹杂的生成^[13]、易导致钢的脆性^[1]等等。这与腐蚀试验结果中合金化层耐蚀性随 Al_2O_3 添加量增加(Mn 添加量减少)而增加是一致的。对于试样 2, Mn-Al₂O₃-NiWC 合金化层, NiWC 的引入目的是进一步提高合金化层的耐磨性,但同时其加入进一步增加了组织不均匀性,即使在试样 1 优化的工艺参量下,所制备出的试样 2 合金化层也未能展现出优异的耐腐蚀性能。激光合金化 Mn-Al₂O₃ 和 Mn-Al₂O₃-NiWC 过程中既引入了提高不锈钢表面耐蚀性因素,也存在降低其耐蚀性因素。为了提高其耐磨性,引入的 Mn 元素对耐蚀性不利,为得到耐磨、蚀性能均较好的表面强化层,必须在这个矛盾体中寻找最佳平衡点,严格控制激光处理的工艺参量。

3 结 论

在 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢表面制得 Mn-Al₂O₃ 和 Mn-Al₂O₃-NiWC 高锰钢基复合涂层,两种涂层中均存在未熔 Al_2O_3 颗粒。在 9 个正交工艺参量下, Mn-Al₂O₃ 合金化层耐磨性均得到大幅提高,但是耐蚀性则有的提高,有的降低。因素对合金化层耐磨性的影响次序为 Al_2O_3 添加比例、扫描速率、激光功率,对耐蚀性的影响次序则恰恰相反。 Al_2O_3 添加比例决定了复合涂层中硬质相的含量,从而决定了涂层硬度和耐磨性。两种合金化层表面均发生晶界腐蚀,伴有晶粒内和晶界处的点蚀现象。而涂层耐蚀性则与其多种组织、物相及各自的化学成分和耐蚀性及组织均匀性相关。

参 考 文 献

- [1] HAN Y. The present technical status and improving suggestion of domestic plastic mixer [J]. China Rubber Technology & Equipment, 2002, 28(5): 14-18 (in Chinese).
- [2] LI P, SUN G F, ZHANG W, et al. The failure and enhancing techniques for blade of high-speed mixing machine [J]. Plastics, 2011, 40(6): 61-64 (in Chinese).
- [3] HU X M, ZHANG W. Discussion for the problems in the structure design of plastics mixer [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(2): 32-35 (in Chinese).
- [4] MAJUMDAR J D, RAMESH C B, MANNA I. Laser composite surfacing of AISI 304 stainless steel with titanium boride for im-

- proved wear resistance [J]. Tribology International, 2007, 40(1): 146-152.
- [5] SUN G F, ZHANG Y K, ZHANG M K, et al. Microstructure and corrosion characteristics of 304 stainless steel laser-alloyed with Cr-CrB₂ [J]. Applied Surface Science, 2014, 295: 94-107.
- [6] ANANDAN S, PITYANA S, MAJUMDAR J D. Structure-property-correlation in laser surface alloyed AISI 304 stainless steel with WC + Ni + NiCr [J]. Materials Science and Engineering, 2012, A536(11): 159-169.
- [7] LI J N, CHEN C Z, LIN Z Q, et al. Phase constituents and microstructure of laser cladding Al₂O₃/Ti₃Al reinforced ceramic layer on titanium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 4882-4886.
- [8] LI P, SUN G F, ZHANG W, et al. Microstructure and properties of laser alloyed Mn-Al₂O₃ layer on stainless steel [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2253-2259 (in Chinese).
- [9] DONG Q Z, ZHANG X Y, HU J D, et al. In-situ growth mechanism of TiC particles in TiC particles reinforced Ni-matrix composite laser cladding layer [J]. Applied Laser, 2001, 21(4): 236-239 (in Chinese).
- [10] JAGDHEESH R, SASTIKUMAR D, MUDALI U K, et al. Laser processed metal-ceramic coatings on AISI type 316L stainless steel [J]. Surface Engineering, 2004, 20(5): 360-366.
- [11] JANG Y H, KIM S S, LEE J H. Effect of different Mn contents on tensile and corrosion behavior of CD4MCU cast duplex stainless steels [J]. Materials Science and Engineering, 2005, A396(1/2): 302-310.
- [12] PARDP A, MERINO M C, COY A E, et al. Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄ [J]. Corrosion Science, 2008, 50(3): 780-794.
- [13] PARDP A, MERINO M C, COY A E, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions [J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1796-1806.