

机械合金化 19Cr-14Ni 不锈钢粉末激光熔覆层的组织和性能

娄德元^{1,2} 贺春林² 陈常义³ 陈 江³ 刘常升¹ 才庆魁²

¹ 东北大学材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004
² 沈阳大学辽宁省先进材料制备技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110044
³ 沈阳大陆激光技术有限公司, 辽宁 沈阳 110136

摘要 激光熔覆所用粉末材料的制备方法主要是雾化法。为探索激光熔覆专用材料的制备新方法, 将以单元素粉末的形式, 按照 19Cr-14Ni 不锈钢的成分来配制混合粉, 并将该混合粉机械合金化 45 h, 在 45[#] 钢板上分别将采用上述两种不锈钢粉末进行激光熔覆。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)/能谱仪(EDS)、腐蚀电化学等方法研究熔覆层的相组成、微结构和耐腐蚀性。结果表明, 与雾化粉体激光熔覆层相比, 机械合金化粉体激光熔覆层的枝晶得到细化, 其组织呈连续网状分布, Cr 元素的枝晶间偏析得以改善; 与雾化粉体相比, 机械合金化能提高粉体熔覆层的耐腐蚀性能, 但其硬度略有降低。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 机械合金化; 19Cr-14Ni 不锈钢; 网状组织; 耐腐蚀性

中图分类号 TN249; TG665 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0803007

Microstructure and Properties of Laser Cladded Coating of Mechanical Alloying Powders of 19Cr-14Ni Stainless Steel Power

Lou Deyuan^{1,2} He Chunlin² Chen Changyi³ Chen Jiang³ Liu Changsheng¹ Cai Qingkui²

¹ Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China
² Liaoning Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044, China
³ Dalu Laser Technology Corporation, Shenyang, Liaoning 110136, China

Abstract Generally, the powders that used in laser cladding are atomized. To explore new technology the powders used for laser cladding, atomized powders of 19Cr-14Ni type of stainless steel (mixed by element powders) are mechanically alloyed for 45 h. Then, the two kinds of powders are cladded on 45[#] steel. Finally, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM)/energy dispersive spectroscopy (EDS) and electrochemical methods are utilized to investigate the phases composition, microstructure and corrosion behavior of the two laser cladded coatings method. The results show that the grains of laser cladded coating with mechanical alloying (MA) powders are much finer than that of the coating with atomized powders. Due to the formation of net-like structure and the decrease in Cr element segregation between dendritic crystals, the corrosion resistance of MA laser coating is improved. However, its microhardness is slightly decreased.

Key words laser technique; laser cladding; mechanical alloying; 19Cr-14Ni stainless steel; net-like structure; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3850

收稿日期: 2011-03-10; **收到修改稿日期**: 2011-05-10

基金项目: 辽宁省沈阳市科学技术基金(1081100-1-001)、辽宁省高校科研计划(2008S153)和教育部长江学者及创新团队发展计划项目(IRT0731)资助课题。

作者简介: 娄德元(1979—), 男, 博士研究生, 主要从事激光制造和再制造等方面的研究。E-mail: loudeyuan@126.com

导师简介: 贺春林(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事表面工程和再制造等方面的研究。

E-mail: ccllhe@126.com(通信联系人)

1 引 言

近年来,基于激光熔覆的制造和再制造技术发展很快^[1]。激光熔覆工艺可以直接制备或修复零件,其成型零件的微观结构精细,界面结合力强且热影响区小,零件机械性能优于铸造工艺制备得到的零件。激光熔覆技术已广泛应用于航空航天、冶金、石化等行业中^[2~4]。

目前,激光熔覆的原料按形状特征可以分为粉末、丝状、丝粉混合、包覆颗粒等^[5~7],其中粉末材料的制备方法主要有雾化法、蒸发冷凝法、还原法和化学沉积法等。粉末的化学成分和相结构对熔覆层有决定性的作用,粉末的粒度和比表面等物理特征对覆层的几何形貌和缺陷也有影响^[8]。除此之外,粉末的不同制备方法对激光熔覆层的组织结构、缺陷和性能也有着明显的影响^[9]。为探讨激光熔覆粉末的制备方法对熔覆层组织和性能的影响,本文对比研究了机械合金化(MA)粉末和雾化粉末激光熔覆层的显微结构、硬度和耐腐蚀性能。

2 实验材料与方法

以单元素粉末的形式,按照 19Cr-14Ni 不锈钢的成分自配混合粉,其成分如表 1 所示。

表 1 试验用铁基合金粉末粒度与成分

Table 1 Sizes and compositions of the experimental powders

Element	Cr	Ni	Mn	Si	B	Fe
Size / μm	150	150	180	100	150	150
Purity /%	99.9	99.9	99.9	99.9	99.5	99.5
Mass fraction /%	19	14	1	0.7	0.4	Bal.

采用两种工艺处理上述雾化粉末。第一种用卧式混料机混粉,转速为 90 r/min,混料 2 h。第二种用 QM-DY4 行星式高能球磨机制取机械合金化铁基粉末,实验采用不锈钢球磨罐和不锈钢球进行干磨。球料质量比为 10:1,加入分析纯无水乙醇为助磨剂,以氩气作为球磨气氛。球磨机转速为 300 r/min,运作方式为每 1.5 h 反转一次,连续运转 45 h 后停机。雾化粉末标记为 atomized,机械合金化 45 h 粉末标记为 MA。

激光熔覆以 45[#] 钢板作为基材,采用 DL-HL-T5000W CO₂ 多模横流激光器进行多层熔覆,粉末采用同步氩气送粉,并使用氩气作保护气。优化后功率为 3~4 kW,光斑直径为 2~4 mm,扫描速度为 10~16 mm/s,送粉速度为 60 g/min,搭接率为 20%~40%。

从熔覆层线切割出大小为 11 mm×11 mm×

6 mm的样块,用砂纸研磨至 800[#],用去离子水清洗,再用无水乙醇和丙酮去油并干燥。试样用 CuSO₄ 和 HCl 的混和水溶液刻蚀。电化学测试仪器是型号为 PARSTAT2273 的电化学测试系统,以石墨为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。试验溶液为 3.5%质量分数的 NaCl 溶液,温度为室温,先将试样浸泡 30 min 左右,待开路电位稳定后再进行测试。试样暴露面积为 0.4 cm²。极化曲线测试选取电位扫描速度为 0.332 mV/s,电化学阻抗谱测试时选取交流正弦激励信号,幅值为 10 mV,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz。

3 结果与讨论

3.1 熔覆层的相结构

图 1 分别显示了合金化与雾化粉末熔覆层的 X 射线衍射(XRD)谱线,由 XRD 分析可见两种粉末熔覆层均主要由 γ 相组成。雾化粉末熔覆层和机械合金化粉末熔覆层的主要物相差别不明显。图 2 为不锈钢组织的 Delong 图^[10],由图可知 Cr 当量约为 20,Ni 当量约为 17.5,其组织预测为 γ 相,与本实验中 XRD 谱线图的分析结果一致。

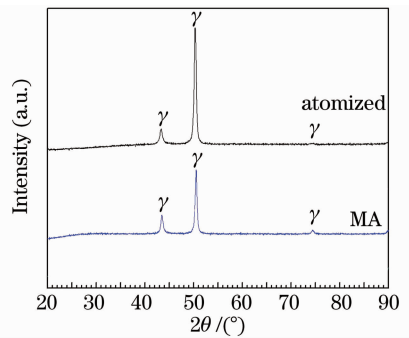


图 1 机械合金化与雾化粉末激光熔覆层的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of laser coatings using MA powders and atomized powders

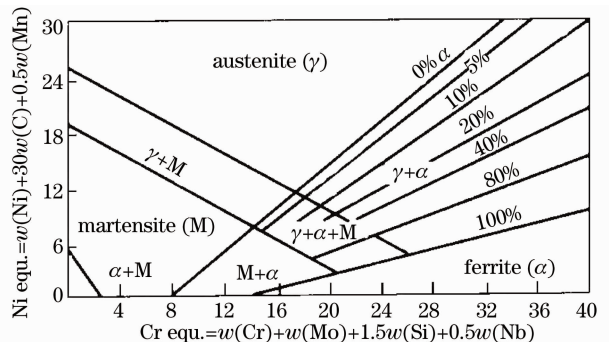


图 2 不锈钢的 Delong 相图
Fig. 2 Delong diagram of stainless steel

3.2 激光熔覆层的显微结构

图 3 为机械合金化与雾化粉体的激光熔覆层的横截面显微形貌,由图可见,与雾化粉体熔覆层相比,机械合金化粉体熔覆层枝晶明显细化。根据金属平均晶粒度测定标准 GB/T6394-2002,采用直线

截点法进行测量,发现枝晶间距由 20.0 μm 降为约 8.5 μm 。在快速凝固条件下,当过冷度低于一定值时,凝固组织会显著细化甚至形成亚晶^[11]。球磨后的粉体组织为奥氏体^[12],这些奥氏体细粉起到晶种作用^[11,13],并迅速形核,促使其组织细化。

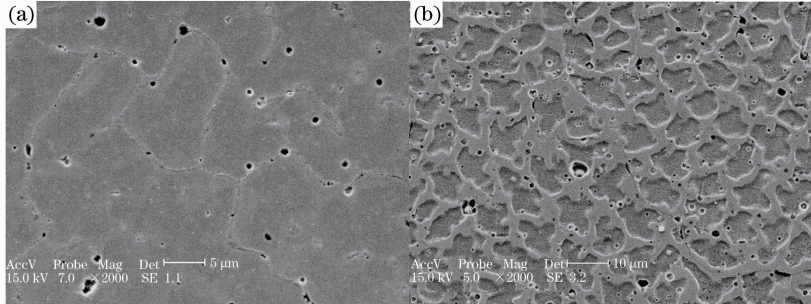


图 3 雾化粉体(a)和机械合金化粉体(b)的熔覆层横截面扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of laser clad coatings with atomized powders (a) and MA powders (b)

由图 3(b)可见,机械合金化粉体熔覆层的析出相呈弥散分布。机械合金化后,粉体中形成了细小的硅化物(例如 Cr_3Si)和碳化物^[12],在激光熔覆时一部分金属间化合物得以保留。当熔体快速冷却凝固时,这些粒子在 γ 基体中的溶解度显著提高^[11],从而使这些硅化物和碳化物粒子在 γ 基体中弥散分布,而没有像雾化粉体熔覆层那样,集中分布到范围很小的晶界上。

的枝晶间隙为密实宽阔的连续网状分布,而析出相在其中呈均匀弥散分布。在快速凝固中,由于熔体中含有的硅化物和碳化物发生分解,Si、C 等元素凝固时在固液界面前沿集中析出。但由于快速冷却的限制,而且硅化物和碳化物的分解吸收了能量,各枝晶晶粒还没有完全靠近时,凝固已经完成,所以枝晶间区域形成宽度很大的组织。这个组织的基本结构和其余部分差别不大,由熔覆层的 XRD 图谱可以发现仍为奥氏体组织,只不过其中弥散分布了碳化

由图 3(b)还可以发现,机械合金化粉体熔覆层

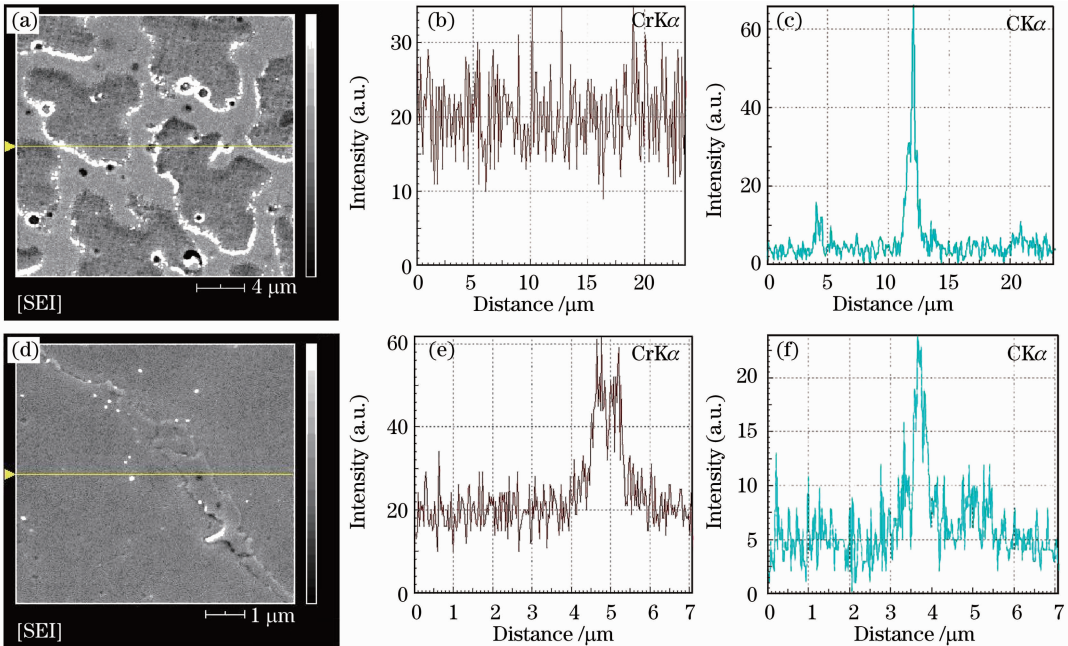


图 4 机械合金化粉体熔覆层元素能谱:(a)线扫路径图片;(b) Cr 元素;(c) C 元素。雾化粉体熔覆层元素能谱:(d)线扫路径图片;(e) Cr 元素;(f) C 元素

Fig. 4 EDS of the laser coatings with MA powders: (a) Line scan route; (b) Cr; (c) C. EDS of the laser coatings with atomized powders: (d) line scan route; (e) Cr; (f) C

物和硅化物。本实验中的雾化粉体中由于只有单元素粉末,在凝固中不需要将化合物进行分解和运输的过程,可以在高的过冷度下快速向固液界面排出Si、C等元素,并在枝晶间形成碳化物和硅化物。

图4为机械合金化粉体熔覆层枝晶间区域各元素线扫描能谱(EDS),由图可以发现扫描路径穿过几个析出颗粒,颗粒的含碳量较高,为未溶解的碳化物。宽大的网状组织含C量稍微增加,而且Cr分布比较均匀,说明网状区域内碳化物是均匀分布的,雾化粉体熔覆层晶界常见的“贫铬现象”得以改善。这将有利于熔覆层整体耐蚀性能的提高。

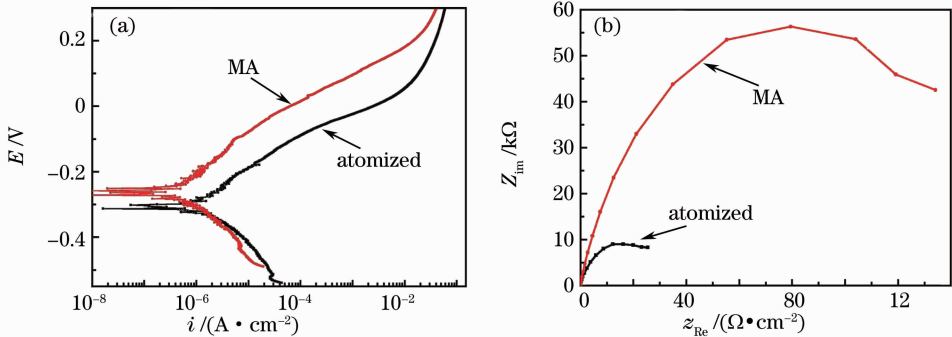


图5 机械合金化与雾化粉体熔覆层的动电位极化曲线(a)和Nyquist图(b)

Fig. 5 Potentiodynamic curves (a) and Nyquist maps (b) of the laser claddings

奥氏体不锈钢具有很好的耐腐蚀性能,但是奥氏体不锈钢在一定温度范围内缓慢冷却时,会在晶界上有高铬的碳化物析出。由于本实验中机械合金化粉体熔覆层的界间贫铬得以改善,从而使机械合金化粉体熔覆层耐腐蚀性能获得提升。同时,该熔覆层中的夹杂和析出相弥散均匀分布,减少了因组织结构不均匀而引起的电偶腐蚀,因而也能提高其耐腐蚀性能。

3.4 熔覆层的显微硬度

图6为激光熔覆层显微硬度分布图,由图可见两种粉体熔覆层的硬度分布都很均匀,雾化粉体熔覆层的平均硬度为265 HV_{0.2},机械合金化45 h粉体熔覆层的平均硬度约为225 HV_{0.2}。熔覆层硬度的变化主要是由显微结构变化引起的。

两种粉体熔覆试样在热影响区(HAZ)附近的硬度均高于熔覆层。主要是由于激光束的快速加热,在较厚基材的快速散热条件下,45#钢基体快速淬火获得马氏体组织造成的。机械合金化粉体细小,呈黑色,对激光束的能量吸收要多于雾化粉体的吸收,而且其中金属间化合物的分解需要吸收能量,从而造成其基体吸收的能量降低,淬火效果减弱。所以合金化粉体熔覆层热影响区硬度低于雾化粉体

3.3 熔覆层的耐蚀性

图5是机械合金化与雾化粉体激光熔覆层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的动电位极化曲线和电化学阻谱Nyquist图。从其中的电化学参数可以发现,机械合金化粉体熔覆层的腐蚀电位(-256 mV)比雾化粉体熔覆层的腐蚀电位(-307 mV)提高了51 mV,其腐蚀电流密度(2.1×10^{-7} A/cm²)也明显降低,约为雾化粉熔覆层电流密度(1.6×10^{-6} A/cm²)的1/8,表明其耐蚀性显著提高。Nyquist图也表现出类似的结果。

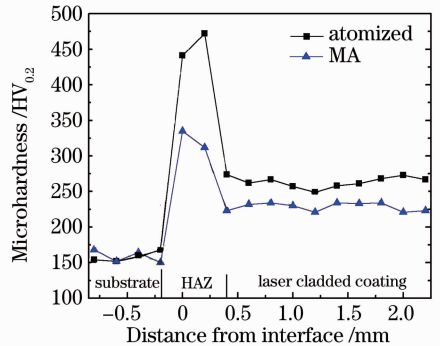


图6 机械合金化与雾化粉体熔覆层显微硬度分布

Fig. 6 Microhardness distribution of the laser coatings using MA and atomized powders

熔覆层热影响区硬度。

4 结 论

1)机械合金化19Cr-14Ni不锈钢粉形成的奥氏体细粉起到晶种作用,促使凝固过程迅速形核并细化晶粒。机械合金化粉体激光熔覆层的枝晶间距由雾化粉体激光熔覆层的20.0 μm降到约为8.5 μm。

2)机械合金化粉体中形成的硅化物和碳化物,在凝固中的分解和运输作用使枝晶间形成密实连续的网状组织,改善了雾化粉体激光熔覆层中Cr元素

的晶界偏析,从而使机械合金化粉熔覆层的耐腐蚀性显著优于雾化粉熔覆层。

参 考 文 献

- 1 Xu Binshi. State of the art and future development in remanufacturing engineering[J]. *Trans. Mater. Heat Treat.*, 2010, **31**(1): 10~14
徐滨士. 再制造工程的现状与前沿[J]. *材料热处理学报*, 2010, **31**(1): 10~14
- 2 Huan Qi, Magdi Azer, Prabhjot Singh. Adaptive toolpath deposition method for laser net shape manufacturing and repair of turbine compressor airfoils[J]. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2010, **48**(1-4): 121~131
- 3 P. Blackwell. The mechanical and microstructural characteristics of laser deposited In718[J]. *J. Mater. Process Technol.*, 2005, **170**(1-2): 240~246
- 4 Qi Yongtian, Zou Zenda. Microstructure and wear properties of laser coating reinforced by Ti (C_xN_{1-x}) on adamite roller[J]. *J. Iron Steel Res.*, 2009, **16**(3): 78~82, 88
- 5 Edoardo Capello, Barbara Previtali. The influence of operator skills process parameters and materials on clad shape in repair using laser cladding by wire[J]. *J. Mater. Process Technol.*, 2006, **173**(1-3): 223~232
- 6 Wang Fujun, Mao Huaidong, Zhang Dawei. The crack control during laser cladding by adding the stainless steel net in the coating[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(21): 8846~8854
- 7 Shen Yifu, Feng Shanglong, Li Jingxin. Nanocrystalline WC/Co grains refined by laser sintering[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2005, **26**(1): 9~11
沈以赴, 冯尚龙, 李景新. 纳米 WC/Co 经激光烧结后的晶粒再细化[J]. *焊接学报*, 2005, **26**(1): 9~11
- 8 S. Sun, M. Brandt, J. Harris *et al.*. The influence of stellite 6 particle size on the inter-track porosity in multi track cladding[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**(3-4): 998~1005
- 9 H. Qi, M. Azer, A. Ritter *et al.*. Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured Inconel 718 [J]. *Metal. Mater. Trans. A*, 2009, **40A**: 2410~2422
- 10 Xiao Jimei. *Metallography in Stainless Steel* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006
肖纪美. *不锈钢的金属学问题* [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- 11 J. Q. Guo, S. Tsukamoto, T. Kimura. Nucleation process control of undercooled stainless steel by external nucleation seed [J]. *Acta Materi.*, 1999, **47**(14): 3767~3778
- 12 Lou Deyuan. Study of Corrosion Resistant Coating on 45# Steel Fabricated by Laser Surface Cladding[D]. Shenyang: Shenyang University, 2009. 18~32
姜德元. 45# 钢激光表面熔覆耐腐蚀涂层研究[D]. 沈阳: 沈阳大学. 2009. 18~32
- 13 T. Volkmann, D. M. Herlach, W. Löser *et al.*. Nucleation and phase selection in undercooled Fe-Cr-Ni melts; part I. theoretical analysis of nucleation behavior [J]. *Metal. Mater. Trans. A*, 1997, **28**(2): 453~460