

Nb 对双相不锈钢激光熔覆组织及性能的影响研究

黄恩泽, 杜开平, 王旭, 皮自强, 章德铭

- (1. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 特种涂层材料与北京市重点实验室, 北京 102206;
3. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心, 北京 102206)

摘要: 采用激光熔覆技术, 在基体 45# 钢板上熔覆了含 Nb 的双相不锈钢涂层。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDS) 对涂层的微观组织和元素组成进行了表征分析, 测试了涂层沿深度方向上的显微硬度, 在 20 条件下进行了 UMT 摩擦磨损试验, 并在 3.5 wt.% 的 NaCl 水溶液中进行电化学测试。结果表明: 在双相不锈钢合金粉中添加 Nb 进行激光熔覆, 所制备的熔覆层中碳化物由 Cr 和 Nb 的碳化物组成, 同时 Cr 含量显著降低; 熔覆层中添加 Nb 后, 其硬度和耐磨性比未添加 Nb 的熔覆层有显著提高, Nb 含量为 1.4% 的时候效果最好; 随着 Nb 含量的增大, 自腐蚀电位逐渐增大, 自腐蚀电流密度逐渐降低, 说明 Nb 含量越高熔覆层的耐蚀性越好。综上所述, 当熔覆层中 Nb 含量为 1.4% 的时候, 其耐磨性和耐蚀性最好。

关键词: 激光熔覆; Nb 元素; 双相不锈钢; 微观组织; 耐磨性; 电化学腐蚀

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)03-0003-06

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.01.003

Effect of Nb on Microstructure and Properties of the Laser-Cladded Coating of Duplex Stainless Steel

Enze Huang, Kaiping Du, Xu Wang, Ziqiang Pi, Deming Zhang

- (1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology, Beijing 102206;
3. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206)

Abstract: A duplex stainless steel coating containing Nb element was cladded on the 45# steel substrate by laser cladding technology. The scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to characterize the microstructure and elemental composition of the coating. The microhardness of the coating along the depth was tested. UMT friction and abrasion test was performed at 20 . The electrochemical test in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution were conducted. The results show that the Nb element is added to the duplex stainless steel alloy powder for laser cladding. The carbides in the cladded layer are composed of Cr and Nb, and the Cr content is significantly reduced. With the addition of Nb, both hardness and abrasion resistance of the cladded layer are significantly improved compared with the layer without Nb. The cladded layer exhibited the best performance when Nb content is 1.4%. As the Nb content increases, the self-corrosion potential gradually increases, while the self-corrosion current density gradually decreases, indicating that the higher Nb content, the better the corrosion resistance of the cladded layer. In summary, when Nb content in the cladded layer is 1.4%, the

第一作者: 黄恩泽 (1996-), 男, 硕士研究生, E-mail: 122706551@qq.com。

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB2002000)。

cladded layer exhibited the best wear resistance and corrosion resistance performance.

Key words: Laser cladding; Nb element; Duplex stainless steel; Microstructure; Abrasion resistance; Electrochemical corrosion

0 引言

激光熔覆技术是一种利用激光的高能量密度将金属表面的合金粉末进行快速熔化,并且通过快速冷却和快速凝固的过程,将涂层材料熔覆在基体表面形成一层具有良好机械性能的熔覆层,改变表面层的组织和成分,由此来提高材料表面的硬度、耐磨性和耐蚀性等性能^[1-2]。由于材料的服役环境逐渐恶劣,严重影响了正常的生产制造,因此制备具有高性能的熔覆层迫在眉睫,这就对熔覆层的力学性能和抗腐蚀性能提出了更高的要求。

针对目前钢铁材料表面的铁基熔覆层耐磨性、耐蚀性较差的问题,现在研究者主要利用两种方法来解决上述问题,分别是通过改善熔覆层中的合金元素的含量以及添加微量元素这两种方法来提高熔覆层的表面性能。孙有政^[3]研究了不同比例 Ni 含量的铁基合金粉末熔覆到 Cr5 支承辊钢表面激光熔覆层的组织和性能,发现熔覆层的截面组织均为鱼骨状和网状枝晶,当 Ni 含量为 8% 的时候,熔覆层的硬度可达 500HV。Qin^[4] 等人研究了激光熔覆二次硬化钢中 Ni 在熔覆层及热影响区的相组成、显微组织及其性能的影响。除了研究微量元素含量对熔覆层物相组成和微观组织的影响之外,研究者还在熔覆层中添加微量元素,检测在熔覆层中原位自生的小尺寸颗粒对熔覆层性能的影响。随金文^[5] 在铁基粉末中添加 Ti、V 和石墨,在激光熔覆过程中原位自生成 (Ti,V)C 复合颗粒,有利于提高熔覆层的耐磨性,但却没有对熔覆层的耐蚀性进行分析。黄凤晓^[6] 在球墨铸铁中添加 Nb,在激光熔覆过程中形成了分布均匀的 NbC 颗粒,不仅提高了形核率,同时还细化了晶体,但未对熔覆层的性能进行分析。随着模拟技术的发展,一些学者开始尝试利用 Thermo-Calc 热动力学软件对激光熔覆层的成分进行设计和优化。高向宙^[7] 利用

Thermo-Calc 软件及相应的 Ni 基合金数据库对 27SiMn 合金表面激光熔覆 FeNiCrB 系合金熔覆层凝固过程中各析出相进行了热力学计算分析,为激光熔覆 FeNiCrB 系合金涂层成分设计和工艺优化提供了理论依据,但并未进行实验验证,有所不足。

双相不锈钢熔覆层的耐腐蚀性主要与熔覆层中 Cr 有关,Cr 在熔覆层中的位置以及存在方式对耐蚀性有很大影响。在激光熔覆的过程中,Cr 容易与 C 结合形成碳化物,这样就会导致熔覆层中出现贫 Cr 现象,因此耐腐蚀性降低。但 Nb 与 Cr 相比与 C 的结合力更强,因此可以通过添加微量元素 Nb,使其优先与 C 结合形成 Nb 的碳化物,这样就能促进 Cr 在晶界析出,从而提高熔覆层的耐腐蚀性能。另外,Nb 的碳化物硬度较高,尺寸较小,可以提高熔覆层的力学性能,因此硬度和耐磨性得到了提高^[7]。

本文在双相不锈钢中添加 Nb,对不同含量的 Nb 所制备熔覆层组织进行分析和比较,在此基础上对 Nb 含量进行优化,最终达到提高熔覆层硬度、耐磨性和耐蚀性的目的。

1 材料及方法

1.1 试验材料

选择尺寸为 100mm × 100mm × 20mm 的 45 钢作为基体,激光熔覆前基材表面用砂纸去除氧化层并用酒精清洗。将双相不锈钢合金粉与纯 Nb 粉末(粉末中值粒径为 53μm)混合,其中纯 Nb 粉末的质量百分比分别为 0.6%、1.0%、1.4%、1.8%、2.2%。双相不锈钢合金粉的主要化学成分、双相不锈钢合金粉的性能分别如表 1、表 2 所示。

表 1 双相不锈钢合金粉主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of duplex stainless steel alloy powder

| 元素 | Fe | Cr | Ni | Mn | Mo | B | Si | C | O |
|-----------|----|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 含量 (wt.%) | 余 | 16.58 | 1.00 | 0.36 | 0.92 | 0.86 | 1.00 | 0.17 | 0.035 |

表 2 双相不锈钢合金粉主要性能

Table 2 Main properties of duplex stainless steel alloy powder

| 性能 | 流动性 (s/50g) | 松装密度 (g/cm ³) | 振实密度 (g/cm ³) | 激光粒度 (μm) |
|----|-------------|---------------------------|---------------------------|-----------|
| 参数 | 17.96 | 4.05 | 4.67 | D50=96.8 |

1.2 试验方法

激光熔覆试验在德国 GTV MF-LC 2000 型激光熔覆设备中进行,采用同步送粉法,激光工艺参数如下:光斑直径为 3.18mm,送粉速度为 22g/min,激光功率为 2600W,扫描速度为 8mm/s,熔覆层厚度为 2.0mm,搭接率为 50%。

对所制备的熔覆层进行切割,方向为沿垂直于熔覆方向,得到尺寸为 15mm×15mm×10mm 的试样,对切割得到的样品进行打磨、抛光等处理,然后对样品进行腐蚀试验,腐蚀剂为王水溶液 (HNO₃:HCl=1:3),利用扫描电子显微镜 (SEM) 对熔覆层腐蚀面的微观组织进行形貌观察,利用能谱仪 (EDS) 对组织中的物相组成进行成分检测。利用显微硬度计对试样进行硬度试验,载荷力 200g。利用 UMT 摩擦磨损试验机对试样进行摩擦试验,试验条件为 150N/15min。利用电化学工作站对试样进行电化学试验,试验条件为 3.5wt.% 的 NaCl 水溶液。

2 结果与分析

2.1 Nb 对熔覆层显微组织的影响

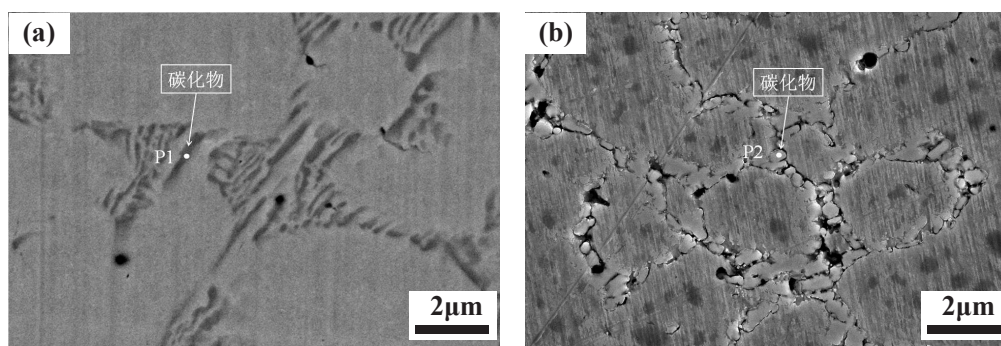


图 2 添加 Nb 前后熔覆层显微组织图:(a)未添加 Nb;(b)添加 Nb

Fig. 2 Microstructure of cladding layer before and after adding Nb: (a)Nb is not added, (b)Nb is added

图 1 是熔覆层与基体交界处图。图 2 是熔覆层截面显微组织图。图 2(a) 是未添加 Nb 的显微组织图,图 2(b) 是添加 Nb 的显微组织图。未添加 Nb 的显微组织中晶界处的碳化物呈网格状,而添加了 Nb 的显微组织中晶界处的碳化物呈颗粒状。对上述碳化物进行 EDS 能谱检测成分分析,其结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,添加了 Nb 后,晶界处主要是 Nb 的碳化物,Cr 含量明显降低,这说明 Nb 的添加有利于减少 Cr 的碳化物形成。

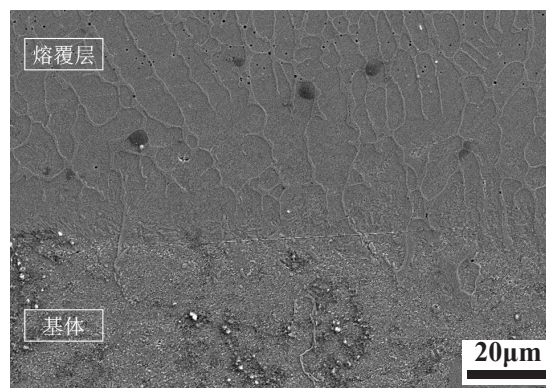


图 1 熔覆层与基体交界处图

Fig. 1 Interface between cladding layer and substrate

表 3 EDS 成分分析 (wt.%)
Table 3 EDS component analysis (wt.%)

| 元素 | Fe | Cr | Nb | Mo | Ni | C |
|----|-------|-------|------|------|------|------|
| P1 | 67.49 | 24.43 | — | 1.85 | 0.40 | 4.25 |
| P2 | 68.71 | 17.60 | 3.86 | 1.89 | 0.43 | 4.97 |

2.2 不同 Nb 含量对熔覆层显微硬度的影响

图 3 是不同 Nb 含量下熔覆层的显微硬度和未添加 Nb 的熔覆层显微硬度图。从图中可以看出，沿熔覆试样由表及里方向，显微硬度分布曲线呈现三台阶状，它们分别对应于熔覆层、热影响区以及 45# 钢基体，而且添加 Nb 的熔覆层的显微硬度比未添加 Nb 的显微硬度有明显的提高。从图中还可以看出，Nb 含量的增加使熔覆层硬度先增大后降低，当 Nb 含量为 1.4% 的时候，熔覆层的显微硬度最高。当 Nb 含量从 0.6% 增大到 1.4% 的时候，熔覆层的硬度逐渐增大，这是因为随着 Nb 含量的增加，Nb 代替了一部分 Cr 与 C 结合形成了碳化物，因此使得熔覆层的硬度得到了提高。当 Nb 含量从 1.4% 增大到 2.2% 的时候，熔覆层硬度又有所降低，这是因为熔覆层中 Nb 含量过高会导致 Nb 的碳化物颗粒发生粗化现象，以至

于在碳化物周围出现贫碳现象，如图 4 所示，使得马氏体基体产生奥氏体化，最终导致基体硬度降低，硬质相和基体之间的结合强度下降。

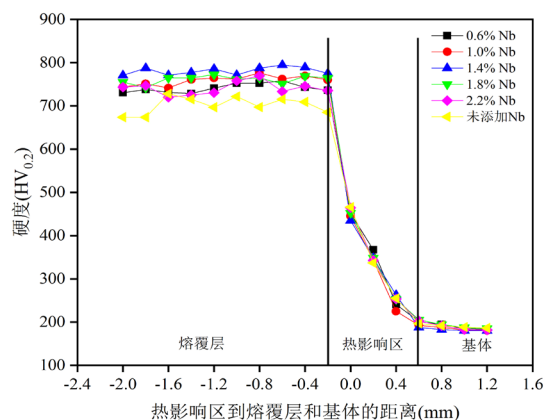


图 3 不同 Nb 含量下熔覆层显微硬度

Fig. 3 Microhardness of cladding layer with different Nb content

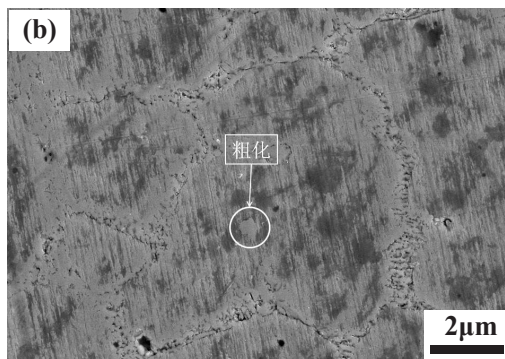
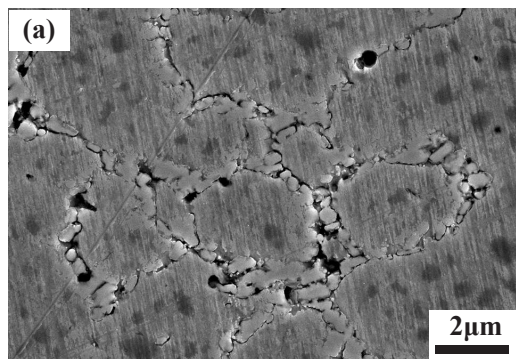


图 4 不同 Nb 含量下熔覆层显微组织图：(a)1.4% Nb; (b)2.2% Nb

Fig. 4 Microstructure of cladding layer with different Nb content: (a)1.4% Nb, (b)2.2% Nb

2.3 不同 Nb 含量对熔覆层耐磨性的影响

图 5 为基体与不同 Nb 含量熔覆层的摩擦系数数图。从图中可以看出，熔覆层首先处于初始跑合阶段，之后进入稳定磨损阶段，摩擦系数也逐步趋于稳定。其中，添加了 Nb 的熔覆层摩擦系数均比基体和未添加 Nb 的熔覆层摩擦系数低，说明

Nb 的添加不仅起到了减摩耐磨效果，而且效果比未添加 Nb 的好。同时，在 Nb 含量为 1.4% 的时候，熔覆层跑合阶段相对较短，进入稳定磨损阶段后摩擦系数较为平稳，波动范围小。而 Nb 含量为 0.6%、1.0%、1.8%、2.2% 的熔覆层经历了较长的跑合阶段，在稳定磨损后摩擦系数的波动范围略

大。综上，Nb 含量在 1.4% 的时候，熔覆层的耐磨性最优。

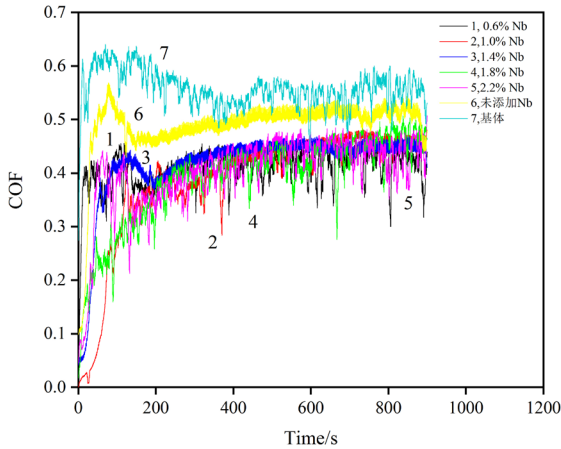


图 5 基体与不同 Nb 含量熔覆层的摩擦系数
Fig. 5 The friction coefficient of substrate and the cladded layers with different Nb contents

图 6 是基体及不同 Nb 含量下熔覆层的磨损失重对比图。从图中可以看出，熔覆层的磨损失重明显低于基体，而且添加 Nb 的磨损失重比未添加 Nb 的低。当熔覆层中 Nb 含量为 1.4% 的时候，其磨损失重最低，这与上述实验结果具有较好的一致性，因此说明 Nb 含量为 1.4% 的时候熔覆层的耐磨性最好。

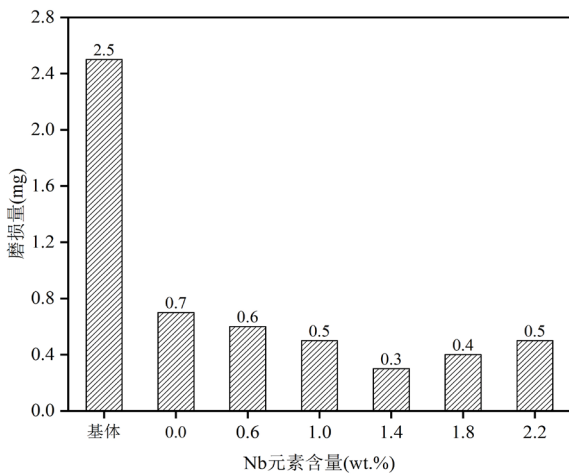


图 6 基体及不同 Nb 含量下熔覆层磨损失重
Fig. 6 The weight losses of substrate and cladding layer with different Nb content

2.4 不同 Nb 含量对熔覆层耐蚀性的影响

为了研究熔覆层的腐蚀性为，利用电化学工

作站，测量了基体和熔覆层的动电位极化曲线图。图 7 是基体与熔覆层在 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液中测得的动电位极化曲线。从图中可以看出，基体在溶液中表现为单一活性溶解，而熔覆层则具有明显的钝化行为。对所得到的极化曲线特征转变点进行标定，利用塔菲尔线性外推法，得到了不同 Nb 含量的熔覆层和基体的自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (I_{corr}) 特征腐蚀参数，如表 4 所示。对于熔覆层来说，在 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液中，其阳极极化区域没有出现活化 - 钝化的转变，而是随着电位升高直接由塔菲尔区域进入到钝化区域，说明在该腐蚀条件下熔覆层的表面可以自发地形成保护性的钝化膜。从表中可以看到，通过塔菲尔线性外推法计算得出，未添加 Nb 的熔覆层在 NaCl 溶液中的自腐蚀电位为 426.41mV，远高于基体的 689.78mV；其自腐蚀电流密度为 $0.45\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，远小于基体的 $8.07\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，说明熔覆层自发状态下腐蚀倾向较低，腐蚀速率较慢，耐蚀性比基体优良，能够对基体起到良好的防护作用。而对比不同 Nb 含量下所制备熔覆层，其腐蚀行为相似，但随着 Nb 含量的增大，自腐蚀电位逐渐增大，自腐蚀电流密度逐渐降低，说明 Nb 含量越高熔覆层的耐蚀性越好。

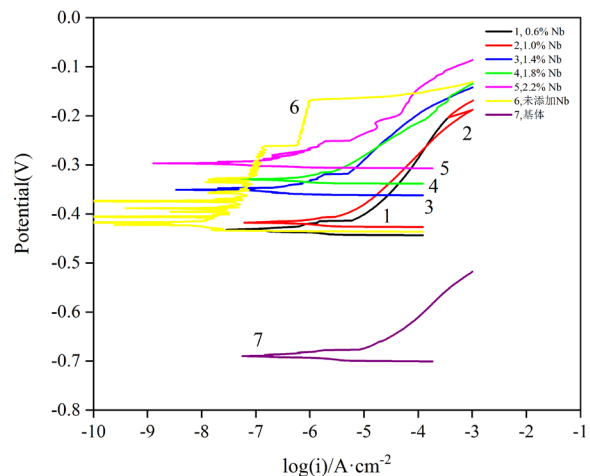


图 7 基体及不同 Nb 含量下熔覆层的动电位极化曲线
Fig. 7 Dynamic potential polarization curves of substrate and the cladding layer with different Nb content

