

CrNiMo 不锈钢激光熔覆 NiCrSiB 涂层空蚀行为

张小彬, 臧辰峰, 陈岁元, 刘常升

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 应用激光熔覆法, 采用镍基NiCrSiB合金粉末在CrNiMo不锈钢表面制作熔覆涂层。利用X射线衍射仪分析熔覆层的相组成; 利用超声震荡空蚀实验机对熔覆层的空蚀行为进行研究; 利用扫描电镜观察空蚀形貌。结果表明, 所制得熔覆层组织均一、致密, 与基体形成良好的冶金结合。抗空蚀能力提高到CrNiMo不锈钢基体的3倍。熔覆层抗空蚀能力增强的主要原因是熔覆层与基体良好的冶金结合、镍铬合金本身的良好性能和硼化物、硼碳化物等析出相的强化作用。

关键词: 马氏体不锈钢; NiCrSiB; 激光熔覆; 空蚀

中图分类号: TG 17

文献标识码: A

Cavitation erosion behaviour of NiCrSiB coatings on CrNiMo stainless steel by laser cladding

ZHANG Xiao-bin, ZANG Chen-feng, CHEN Sui-yuan, LIU Chang-sheng

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The laser cladding layer of Ni-based alloy was made on the surface of CrNiMo stainless steel specimens using NiCrSiB powders. The phases of the cladding layer were investigated by using XRD; the cavitation erosion behavior of the cladding layer and CrNiMo stainless steel was investigated by ultrasonic vibration cavitation erosion equipment, and the surface morphologies after cavitation erosion was investigated by SEM. The results show that the laser cladding layer has dense microstructure, and metallurgically combines with CrNiMo substrate. The cavitation erosion-corrosion resistance of the laser cladding layer is 3 times of that of the CrNiMo stainless steel specimen. The improvement in corrosion resistance of the layer is due to the metallurgical combination, good corrosion resistance property of NiCrSiB alloy and strengthen effects of borides and boron-carbides precipitated phases.

Key words: martensite stainless steel; NiCrSiB; laser cladding; cavitation erosion

NiCrMo不锈钢具有良好的结构强度、抗空蚀、耐腐蚀等优点而被成功地应用于三峡电站700 MW水轮机转轮中, 产生了良好的经济效益。但现有技术制造的水轮机转轮并没有使用表面涂层工艺, 其各项表面性能仍然还有进一步提高的可能。如果能将表面改性技术应用于NiCrMo不锈钢上, 就可以进一步增强不锈钢的抗空蚀、耐腐蚀能力, 有效的扩大不锈钢的应用范围, 提高零件的使用寿命^[1]。

在过去的20年间, 有很多关于钢铁材料表面改性

以增强材料各种性能的技术报道^[2-4]。激光熔覆工艺因其具有涂层成分不受基体成分的干扰和影响、厚度可以准确控制、与基体结合为牢固的冶金结合、稀释度小、加热变形小、容易实现自动化控制等特点, 受到研究人员的重视^[5-7]。

本文作者采用NiCrSiB粉末, 在NiCrMo不锈钢基体表面进行激光熔覆处理, 以增强不锈钢的抗空蚀能力。选择NiCrSiB作为合金粉末, 是因为其具有的自熔性能和极好的耐磨损、耐腐蚀和抗空蚀性能。实际上,

已经有尝试通过NiCrSiB粉末的激光熔覆,改进不锈钢表面各项性能的报道^[8]。但当前对于不锈钢表面激光涂层技术在水轮机部件材料中的应用性研究极少,本工作即是在这方面的探索性研究。

1 实验

研究材料为CrNiMo不锈钢,合金成分(质量分数): Cr 13.63%, Ni 4.01%, Mo 0.61%, Mn 0.55%, C 0.03%, P<0.01%, S<0.019%, Si 0.47%, Al<0.005%, 余量为Fe。采用AOF精炼工艺,热处理工艺为: 1 000 °C 3 h空冷+480 °C 2 h回火,显微组织为回火马氏体。熔覆材料为NiCrSiB合金粉末,合金成分(质量分数): C 0.5%~1.0%, Cr 14%~19%, Si 3.5%~5.0%, B 3.0%~4.5%, Fe<2.5%, 余量为Ni。采用线切割制成直径为16 mm的棒材,加工成如图1所示的形状和大小,其表面积为190.5 mm²。

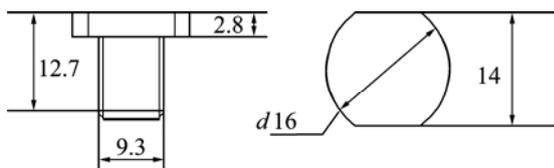


图1 样品尺寸

Fig.1 Shape and size of sample(Unit: mm)

试样在工作表面经800号砂纸磨光后,经丙酮超声清洗、干燥并称量。将球磨后的合金粉末与一定比例504胶水均匀混合后,涂抹在预处理后的合金表面,常温下晾干(厚度约1.5 mm)。激光熔覆工艺采用JHM-1GY-400型脉冲Nd:YAG固体激光器。工艺参数为: 电流240 A、扫描速度1 mm/s、焦距100 mm、离焦量20 mm、直径2.5 mm。

激光熔覆处理后的样品经抛光、腐蚀(2 mL 盐酸, 96 mL酒精, 3 g FeCl₃)后,利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析熔覆层的微观结构; 利用X射线衍射仪(XRD)分析样品的相组成, X射线衍射仪采用Cu靶、K_α线、管电压40 kV、管电流40 mA、扫描速度为2 (°)/min。利用维氏硬度测试仪测量沿截面深度方向的硬度,加载载荷为5 N; 加载饱和时间为10 s; 间隔0.05 mm。

空蚀测试设备采用美国Misonix公司生产的XL2020型超声振动空蚀实验机,其振动频率为20 kHz,功率为550 W,峰峰振幅为60 μm,试样表面用粒度为1 μm的金刚石研磨膏抛光并用螺纹固定在变

幅杆的下端。样品在蒸馏水中进行空蚀实验,每隔30 min用电子天平(精确到0.1 mg)称量样品的质量。

2 结果与讨论

2.1 金相分析与相组成、硬度

图2所示为激光熔覆层表面的微观组织。由图可知, NiCrSiB 粉末被激光熔覆于 CrNiMo 不锈钢基体上后, 没有发现气孔, 熔覆层与基体表层结合得非常好(图2(a))。激光熔覆层整体均匀、致密, 基本没有夹杂物、气孔、裂纹等缺陷, 与基体表层形成冶金结合。熔覆层的下方有一条白亮带, 是由于金属在凝固过程中的冷却速度极快而形成。其晶粒细小, 淬火效果好, 组织致密。界面下方的不锈钢基体是淬火马氏体组织。

图3(b)所示为 NiCrSiB 熔覆层的 XRD 谱。由图可知, 熔覆层基体由 CrNiFe 固溶体构成; 内部发现有

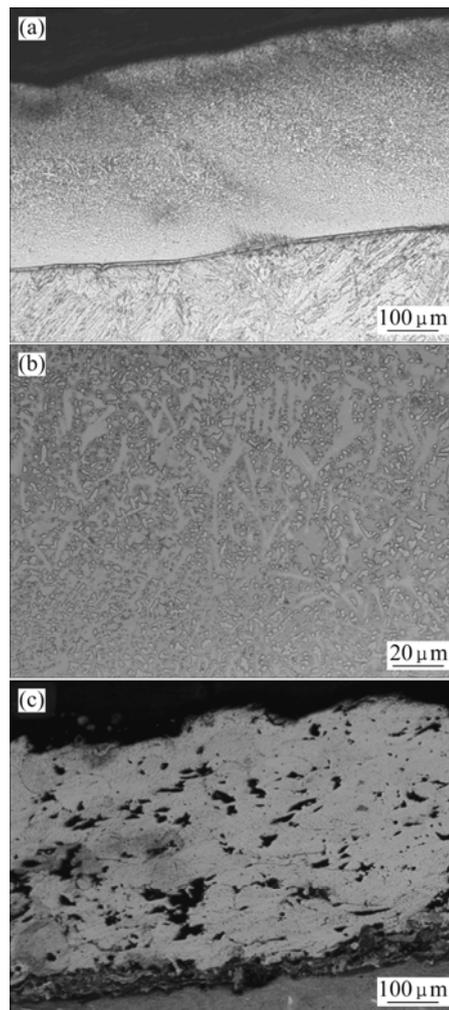


图2 搭接熔覆层显微组织

Fig.2 Optical micrograph of laser cladding layer

$M_{23}[CB]_6$ (M=Cr、Fe)、CrB(斜方晶系)、CrSi、 Fe_2B (体心正方)等析出相。由于含有Cr、Ni、C、B、Si等元素较多, CrNiFe的固溶强化程度很高。由于熔覆粉末含有C、B等元素, 容易与Ni、Cr、Fe等金属元素形成化合物, 并在激光熔池凝固时析出成为高硬度的第二相, 如上述各种硼化物和硼碳化物等。

深层表面有缺陷或涂层结合性能较差会对抗空蚀能力及耐腐蚀能力产生非常不利的影响。之前在实验中曾经采用等离子方法将NiCrSiB合金粉末喷涂到基体表面, 但是喷涂层在受到空蚀的作用下, 脱落十分迅速, 喷涂层的质量损失率甚至超过了不锈钢基体本身(见图2(c))。NiCrSiB自熔合金自身的抗空蚀能力高于CrNiMo不锈钢基体^[9], NiCrSiB激光熔覆层组织均匀、无裂纹, 与基体形成良好的冶金结合, 以及第二相的强化作用, 都是其抗空蚀能力提高的重要原因^[10]。

透射电镜分析表明, NiCrSiB激光熔覆层的基体组织为CrNiFe固溶体, 如图4所示。在CrNiFe固溶体

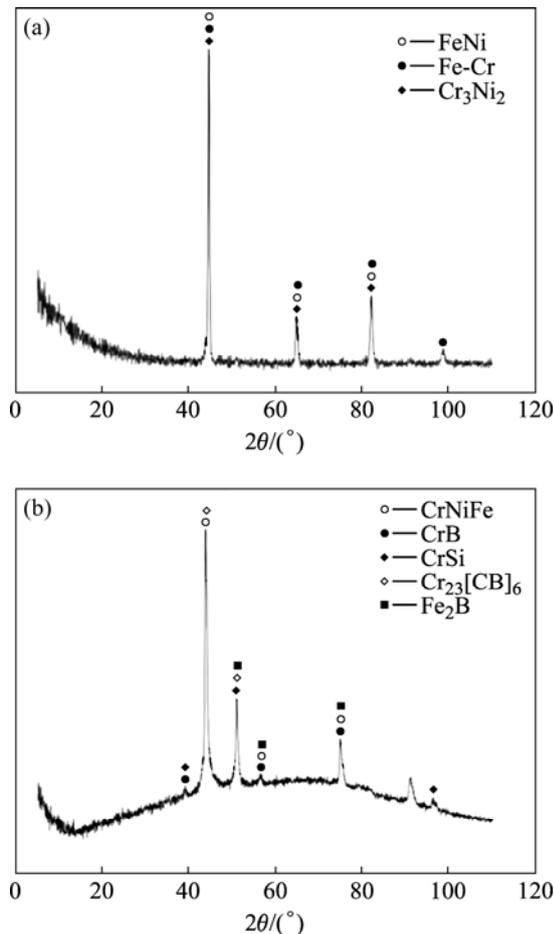


图3 基体和熔覆层表面的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of substrate(a) and laser cladding layer(b)

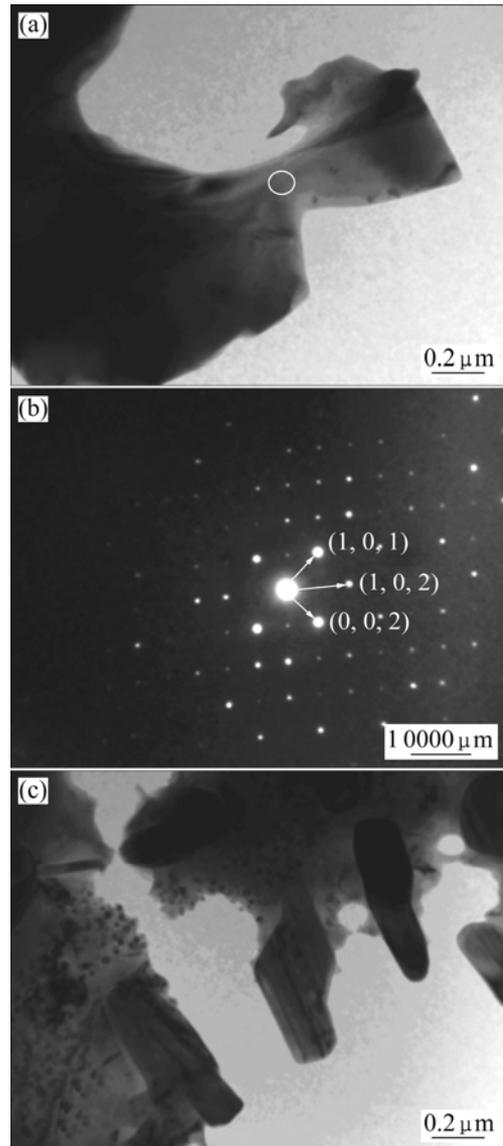


图4 熔覆层透射电镜像

Fig.4 TEM images of laser cladding layer

基体之上, 分布有多种硼化物和硼碳化物的析出相。绝大多数析出相的颗粒尺寸小于1 μm, 呈块状弥散分布于CrNiFe固溶体基体中, 极少数为针状。

图5所示为熔覆层到基体的显微硬度。熔覆层的平均硬度HV 430, 高于不锈钢基体(HV 380)。内部析出的第二相增加了熔覆层的硬度^[11-12]; 激光熔覆工艺极快冷速导致的淬火作用也使得熔覆层的组织非常细小。这些因素都有利于熔覆层抵抗空泡溃灭时的冲击损伤作用。

在空泡溃灭所产生的冲击作用下, 熔覆层发生了明显地加工硬化现象。熔覆层表层硬度显著提高, 熔覆层表面硬度达到HV 522, 并在距表层25 μm处达到最高值HV 724。加工硬化的表层, 有利于材料抵抗空

泡溃灭时的冲击破坏作用,而在 CrNiMo 不锈钢表面,加工硬化作用并不明显。如图 4(a)所示。

2.2 空蚀质量损失与形貌分析

图 6 所示为 CrNiMo 不锈钢基体和 NiCrSiB 熔覆层在蒸馏水中的空蚀累积质量损失率随时间的变化。空蚀 6 h 后,熔覆 NiCrSiB 层在蒸馏水中的空蚀累积质量损失为 26.1 mg,约为基体的一半。质量损失率基本稳定在 22×10^{-3} mg/h,约为基体的 40%。这表明 NiCrSiB 熔覆层的抗空蚀性能高于不锈钢基体。

NiCrSiB 熔覆层在蒸馏水中空蚀不同时间的表面形貌变化如图 7 所示。从材料表面的 SEM 结果看来,由于熔覆层没有马氏体板条状组织,其表面空蚀形貌随时间的变化与 CrNiMo 不锈钢基体完全不同。空蚀 10 min 后,在 CrNiMo 不锈钢基体的表面可以看到与马氏体板条方向一致的空蚀残留痕迹;熔覆层表面有局部轻微的改变,这可能是由于熔覆层表面发生了微小脱落。空蚀 3 h 后,不锈钢基体样品表面已经分辨不清马氏体板条,表面由许多空蚀坑组成。NiCrSiB

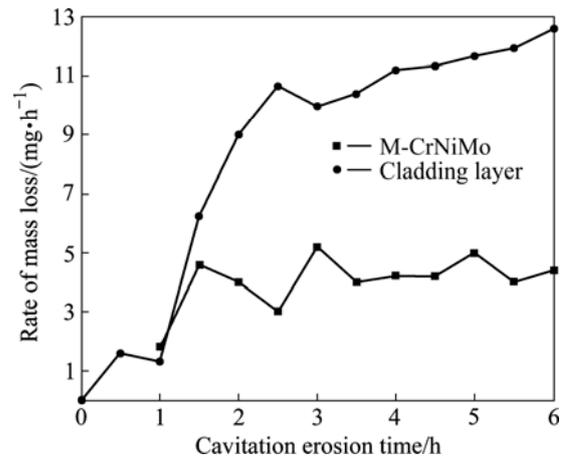


图6 熔覆层与基体在蒸馏水中的累积空蚀质量损失率

Fig.6 Cumulative mass loss rate in distilled water

熔覆层表面的材料脱落也比较明显,但是没有空蚀所形成的裂纹,脱落比较均匀,仍然有未被空蚀破坏的抛光表面层(白色圆圈位置)。空蚀 6 h 后,熔覆层的预制抛光表面已经被空蚀作用完全破坏,表面脱落的痕迹很明显,但脱落的块体与不锈钢基体相比较小,没有大块材料脱落的痕迹,也没有发现可能引起大块材料脱落的裂纹。

CrNiMo 不锈钢基体为马氏体,在空泡溃灭所产生的冲击下,硬质马氏体板条抗冲击能力强、脱落慢,而板条间较软的组织首先变形和脱落,马氏体板条骨架逐渐显现出来(图 7(a))。随着空蚀时间的延长,马氏体板条抵抗不住空泡冲击,也开始脱落(图 7(b))。表面材料的脱落,产生了许多空蚀坑,而空蚀坑改变了表面状态,更促进空蚀进行。坑内材料的脱落使空蚀坑不断变大,坑外材料也不断脱落,最后达到一个平衡(图 7(c))。

熔覆层表面同样也受到空泡溃灭时所产生的微射流(或冲击波)的作用,由于熔覆层含有大量的 Ni、Cr、Si、B、C 等合金元素,使得 CrNiFe 奥氏体基体的固溶强化程度很高,硬度高于不锈钢基体。硬度是决定合金抗空蚀能力的关键因素^[13],由于熔覆层具有很高硬度,而奥氏体吸收冲击能量的能力也高于马氏体,能够有效地抵抗和反弹微射流(或冲击波)的冲击力,抗空蚀能力较高^[14]。空蚀破坏首先产生于硬质析出相与基体界面之间,这是因为二者力学性能不同,界面处应力集中,容易产生微裂纹。微裂纹沿第二相粒子的边界扩展,引起粒子脱落,形成空蚀坑。由于 CrNiFe 奥氏体基体良好的塑性与韧性,熔覆层表面的材料脱落均匀(图 7(f));而 CrNiMo 不锈钢基体中的马氏体的

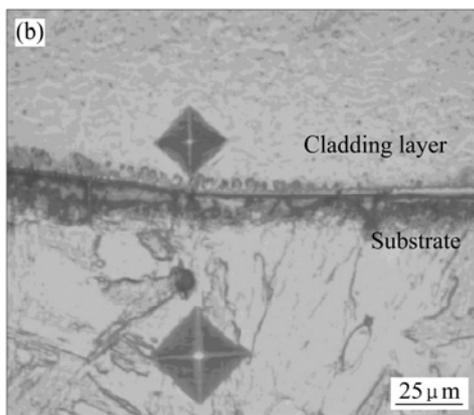
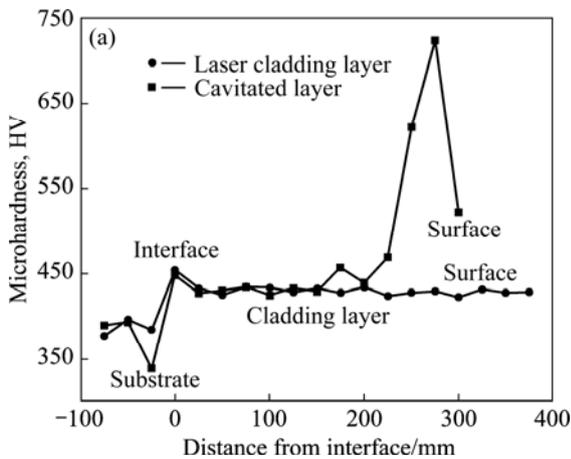


图5 熔覆层截面显微硬度

Fig.5 Microhardness distribution along depth of laser cladding sample: (a) Microhardness curve; (b) Impress

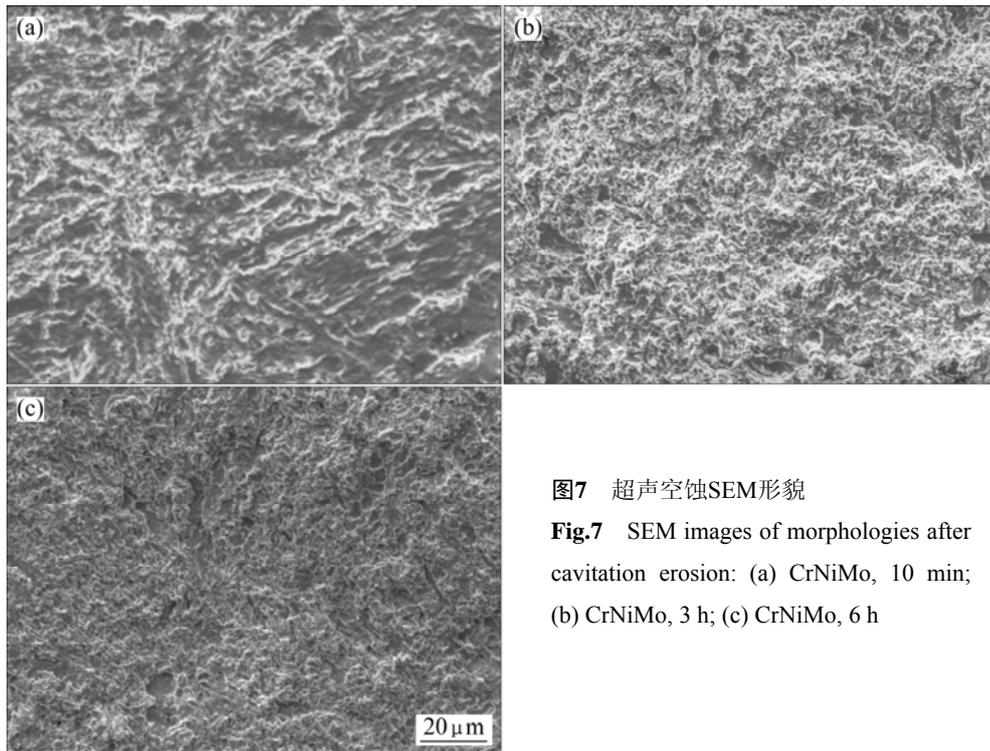


图7 超声空蚀SEM形貌

Fig.7 SEM images of morphologies after cavitation erosion: (a) CrNiMo, 10 min; (b) CrNiMo, 3 h; (c) CrNiMo, 6 h

塑性、韧性较差，变形能力和抵抗裂纹扩展能力较小，使得材料脱落时，脱落块较不均匀^[15-17]。

大型水轮机转轮工作的环境条件对所采用的不锈钢材料的强度、韧性、耐磨性、抗空蚀等性能提出了很高的要求。而不锈钢材料往往不能同时具备良好的力学性能和优秀的表面性能(或者具备，但非常昂贵)。在本研究中，保持 CrNiMo 不锈钢材料做基体不变，同时利用激光表面熔覆技术改变材料的表面性能，充分发挥 NiCrSiB 合金优秀的抗空蚀特性。既可以降低制造成本；也使材料拥有了更好的表面性能，拓宽材料的可应用范围，为水轮机转轮制造工程提供更好的选择。

3 结论

1) 采用脉冲 Nd:YAG 激光在 CrNiMo 不锈钢表面制备了良好的 NiCrSiB 熔覆层。熔覆层组织致密、无裂纹，与基体形成了良好的冶金结合。

2) NiCrSiB 熔覆层基体由 CrNiFe 构成；内部含有 Cr₂₃[CB]₆、CrB、CrSi、Fe₂B 等析出相。硬质析出相使熔覆层硬度提高到 HV 430，高于 CrNiMo 不锈钢 (HV 380)。

3) NiCrSiB 熔覆层的空蚀质量损失率仅是 CrNiMo

不锈钢基体的 37%。NiCrSiB 自熔合金自身的良好性能、激光熔覆过程中的急冷因素与表面加工硬化现象是熔覆层抗空蚀性能提高的主要原因。熔覆层经 3 h 空蚀后仍有完整表面存在；空蚀 6 h 也没有较大的空蚀坑出现。

REFERENCES

- [1] BOLESŁAW G, GIRÉN M S. Cavitation erosion of some laser-produced iron-base corrosion-resistant alloys[J]. *Wear*, 2005, 258: 614-622.
- [2] STELLA J, SCHÜLLER E, HEBING C, HAMED O A, POHL M, STÖVER D. Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings[J]. *Wear*, 2006, 260: 1020-1027.
- [3] SANTOS J F, GARZÓN C M, TSCHIPTSCHIN A P. Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 382: 378-386.
- [4] LIN C J, HE J L. Cavitation erosion behavior of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel[J]. *Wear*, 2005, 259: 154-159.
- [5] 刘常升, 才庆魁. 激光表面改性与纳米材料制备[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2001: 38-41.
LIU Chang-sheng, CAI Qing-kui. Laser surface modification and synthesis of nano materials[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2001: 38-41.
- [6] CHIU K Y, CHENG F T, MAN H C. Cavitation erosion

- resistance of AISI 316L stainless steel laser surface-modified with NiTi[J]. *Mater Sci Eng A*, 392: 348–358.
- [7] CHIU K Y, CHENG F T, MAN H C. Laser cladding of austenitic stainless steel using NiTi strips for resisting cavitation erosion[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 402: 126–134.
- [8] KWOK C T, MAN H C, CHENG F T. Cavitation erosion-corrosion behaviour of laser surface alloyed AISI 1050 mild steel using NiCrSiB[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 303: 250–261.
- [9] KWOK C T, CHENG F T, MAN H C. Laser surface modification of UNS S31603 stainless steel using NiCrSiB alloy for enhancing cavitation erosion resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107: 31–40.
- [10] WANG B Q, GENG G Q, LEVY A V. Effect of microstructure on the erosion-corrosion of steels[J]. *Wear of Materials*, 1991(1): 129–136.
- [11] DIV M G, CUPPARI, SOUZA R M, SINATORA A. Effect of hard second phase on cavitation erosion of Fe-Cr-Ni-C alloys[J]. *Wear*, 258: 596–603.
- [12] 刘芳. 结晶器铜合金表面激光熔覆制备强韧耐磨涂层的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2004: 101–104.
- LIU Fang. Study on preparation of strengthening and toughening wear resistant coatings on crystallizer copper alloy by laser cladding[D], Shenyang: Northeastern University, 2004: 101–104.
- [13] 国旭明, 郑玉贵, 姚治铭. Ni 基等离子堆焊合金的空蚀行为[J]. *材料研究学报*, 2002, 16(6): 570–574.
- GUO Xu-ming, ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming. Cavitation erosion of pta Weld-surfaced Ni-Based alloy layers[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2002, 16(6): 570–574.
- [14] 柳伟, 郑玉贵, 刘常升, 姚治铭, 柯伟. Cr-Mn-N 奥氏体-铁素体不锈钢的空蚀行为[J]. *金属学报*, 2003, 39(1): 85–88.
- LIU Wei, ZHENG Yu-gui, LIU Chang-sheng, YAO Zhi-ming, KE Wei. Cavitation erosion behavior of Cr-Mn-N austenite-ferrite stainless steel[J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 2003, 39(1): 85–88.
- [15] 张小彬, 刘常升, 朱杰, 郑玉贵. 大型水轮机叶片用马氏体不锈钢的超声空蚀行为[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(12): 1335–1338.
- ZHANG Xiao-bin, LIU Chang-sheng, ZHU Jie, ZHENG Yu-gui. Cavitation erosion behavior of martensitic stainless steel for hydraulic turbine blades[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2006, 27(12): 1335–1338.
- [16] 康进兴, 徐英鸽, 赵文轸. WC/Ni 和 WC/Cu 基复合覆层的耐气蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 673–676.
- KANG Jin-xing, XU Ying-ge, ZHAO Wen-xuan. [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 673–676.
- [17] SZKODO M. Relationship between microstructure of laser alloyed C45 steel and its cavitation resistance[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 162: 410–415.

(编辑 陈爱华)