

1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面电火花熔覆 WC 涂层特性研究

张瑞珠, 赵元元, 严大考, 郭朋彦, 张洁溪, 韩婷婷, 黄荣浩

(华北水利水电大学, 郑州 450045)

摘要: 目的 研究 1Cr18Ni9Ti 不锈钢经电火花强化后, WC 涂层的显微组织和性能。方法 采用电火花熔覆技术在不锈钢 1Cr18Ni9Ti 基体表面制备 WC 熔覆层, 并分析熔覆层的表面形貌、显微组织、显微硬度、耐磨性, 采用线性极化法研究熔覆层在 3.5% (质量分数) NaCl 腐蚀溶液中的耐腐蚀性能。结果 熔覆层组织均匀、连续、致密, 与基体呈冶金结合。显微硬度最大值达到 1680HV0.3, 平均值为 1336HV0.3, 比不锈钢基材提高了 4 倍, 耐磨性是不锈钢基材的 4 倍。在 3.5% NaCl 腐蚀溶液中, 熔覆层的自腐蚀电位较不锈钢减小了约 165 mV, 击破电位低于不锈钢基材, 维钝电流密度高于不锈钢基材。结论 熔覆层具有高硬度和高耐磨性能, 磨损机理主要是粘着磨损和磨粒磨损, 但在 3.5% NaCl 腐蚀体系中, 耐腐蚀性能低于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。

关键词: 不锈钢; 电火花熔覆技术; WC 熔覆层; 显微组织; 耐磨性; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)04-0084-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.015

Characterization of Electro-spark Cladding WC Coating on Surface of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel

ZHANG Rui-zhu, ZHAO Yuan-yuan, YAN Da-kao, GUO Peng-yan,
ZHANG Jie-xi, HAN Ting-ting, HUANG Rong-hao

(North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the microstructure and properties of the WC coating on the surface of the 1Cr18Ni9Ti stainless steel prepared by electro-spark cladding technique. **Methods** The WC cladding coating was produced on the surface of stainless steel 1Cr18Ni9Ti by electro-spark cladding technique. The morphology, microstructure, microhardness and wear resistance of the cladding coating were investigated. The corrosion resistance of the cladding coating in 3.5% NaCl solution was evaluated by linear polarization. **Results** The cladding coating was uniform, continuous, compact, and well metallurgically bonded with the substrate material. The highest microhardness was 1680HV0.3 and the average hardness of the cladding coating was 1336HV0.3, which was about 4 times higher than that of the substrate (260HV). The wear resistance of the cladding coating was 4 times as high as that of the substrate and the main wear mechanism was adhesive and abrasive wear. In the 3.5% NaCl corroding liquor, the

收稿日期: 2014-11-16; 修订日期: 2014-12-10

Received: 2014-11-16; Revised: 2014-12-10

基金项目: 水利部科技推广项目计划(TG1420); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201310078057)

Fund: Supported by Ministry of Science and Technology Promotion Projects (TG1420) and National Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program(201310078057)

作者简介: 张瑞珠(1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事材料表面防护的研发工作。

Biography: ZHANG Rui-zhu(1963—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: material surface protection.

corrosion potential of the cladding coating moved reversely by 165 mV, and the breakdown potential of cladding coating was lower than that of the substrate, while the maintaining passive current density was higher than that of the substrate. **Conclusion** The cladding coating had high hardness and high wear resistance, and the main wear mechanism was adhesive and abrasive wear. However, in the 3.5% NaCl corrosion system, the corrosion resistance of the 1Cr18Ni9Ti stainless steel substrate was better than the cladding coating.

KEY WORDS: stainless steel; electrospark cladding technique; WC cladding coating; microstructure; wear resistance; corrosion resistance

1Cr18Ni9Ti 钢是一种含有大量 Cr 和 Ni 合金元素的奥氏体不锈钢,具有较好的耐蚀性、焊接性、低温韧性和力学性能,广泛应用在石油、化工、水利等行业,但其硬度较低,耐磨性较差^[1],进一步应用受到限制。采用适当的表面处理技术改善不锈钢的表面性能,是提高其硬度、耐磨性和抗腐蚀性的有效途径^[2-3]。

电火花熔覆技术是一种能显著提高金属表面质量的强化技术^[4]。它是通过火花放电原理,在母材表面瞬间产生高温、高压微区,从而将电极材料(阳极)熔渗进母材基体,形成表面熔覆强化层^[5]。电火花沉积技术是一种低应力、低变形的表面处理技术^[6],经过电火花沉积处理的金属母材表层能形成高硬度、高耐磨和耐腐蚀性较好的熔覆(涂)层^[7-8]。该技术具有工艺简便、节能、节材、环保的优势,近年来广泛应用于航空、航天、军事、医疗、能源、水利等诸多领域^[9-11],并且该技术没有苛刻的熔覆环境要求,可以到现场进行在线操作,在不易拆卸、搬运的大型工件上应用前景广阔。目前电火花熔覆操作为手工操作,简单易行,但熔覆稳定性和可靠性与操作人员有很大关系,自动化是其未来实现工业化的关键。

文中采用新型电火花熔覆技术在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体表面制备 WC 熔覆层,并研究了组织形貌结构和抗腐蚀性能,对拓宽应用范围具有一定意义。

1 实验

电极材料采用 WC-8Co 硬质合金棒,在氩气保护下,利用自行研制的电火花强化熔覆机对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体进行电火花熔覆。

熔覆完成后,用金相试样镶嵌机进行镶样,并打磨、抛光,然后采用 LEO-1450 型扫描电镜(SEM)观察熔覆层的截面形貌。采用 STOE/2 型 X 射线衍射仪(XRD)分析强化层的相组成。采用 HVS-1000Z 型显微硬度计测定熔覆层横断面的显微硬度,加载时间为 15 s,试验力为 1.96 N。采用 HT-600 型高温摩擦磨损试验机测试熔覆层的摩擦磨损性能,并利用精度为

0.1 mg 的 QUINTIX224-1CN 电子分析天平测定磨损量。

采用 CHI660E 电化学工作站进行极化曲线测试。选取三电极体系:饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,试样为工作电极。腐蚀介质为 3.5% (质量分数)的 NaCl 溶液,测试在敞开的大气环境中进行。扫描过程中,控制极化电位为-1 ~ 0 mV,扫描速率为 5 mV/min。开路电位是试样在腐蚀介质中浸泡 10 min 以后的自然腐蚀电位。实验前先用硅胶密封试样,留出 100 mm² 的裸面,待开路电位稳定后进行电化学测试。

2 结果与讨论

2.1 熔覆层显微组织特征

熔覆层截面的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1a 中可以看出,样件截面由表及里依次为熔覆层、过渡区和基体。熔覆层呈现白亮色,表面弥散分布着细化的晶粒,过渡区较窄,与基体之间没有明显分界线,呈冶金结合,组织均匀、致密,连续性好。从图 1b 可以看出,过渡区上部呈现细小树枝晶状态,部分转变为等轴晶,下部的基体表面分布着规则的柱状树枝晶。形成这种特殊结构的晶体主要是受到高压熔池内液相成分的影响。在熔覆过程中快速升温 and 降温,沿熔覆层向基体方向,过冷度逐渐增大,靠近基体的过冷度

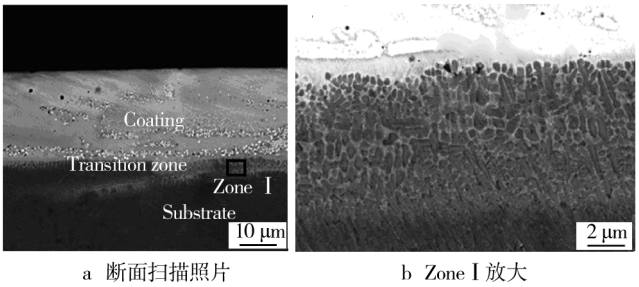


图 1 熔覆层断面 SEM 形貌

Fig. 1 Cross-section SEM images of the cladding coating: a) cross section; b) zone I

最大,液相界面上生成柱状的树枝晶。在延伸过渡层上部的过程中,过冷度逐渐减小,温度逐步接近实际结晶温度,整体趋向于各向同性,晶粒生长成为等轴晶。过冷度的变化导致晶粒生长形态和均匀度不同,熔覆层表层过冷度较小,组织晶粒细化形态最好,均匀致密,连续性好。

2.2 熔覆层相结构

熔覆层相结构的衍射分析图谱如图 2 所示。通过物相分析,熔覆层主要由 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 TiC 和 $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ 等相组成。这些相与基体、电极中的相完全不同,说明电火花熔覆过程中产生了新的相,这是元素扩散过程中电极材料和基体材料重新合金化的结果^[12]。电火花熔覆时,电极与工件接触的部位瞬间达到 $8000 \sim 25\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温^[13],释放出大量的脉冲能量,将电极和基体材料瞬时熔化,形成高压熔池,电极和基体中原有化合物的结构遭到破坏,各组成元素之间发生复杂的物理、化学反应,并不断扩散重新合成新的相。这些新生成的相绝大多数属于低碳化物,具有高硬度和高耐磨性,加上随机弥散分布在熔覆层细晶组织中,提高了熔覆层的整体硬度。

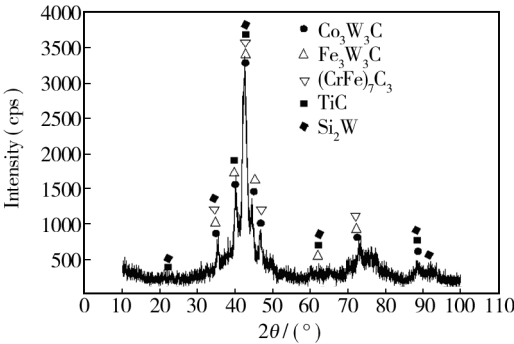


图 2 熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the cladding coatings

2.3 熔覆层显微硬度

图 3 是熔覆层断面显微硬度的测试结果。可以看出,白亮色的熔覆层表面硬度最高,最大值达到 1680HV0.3,硬度值沿熔覆层、过渡区、基体方向逐渐降低。在熔覆层上测量 10 个点,算得的平均硬度值为 1336HV0.3,比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的硬度 (260 HV0.3) 提高了约 4 倍。

电火花熔覆时加热和冷却瞬时完成,产生非常大的过冷度,会加速新硬质相的形成和奥氏体化,同时组织中也会产生较高的残余应力和高密度的位错,从而显著提高熔覆层的显微硬度。由前文分析知,高硬

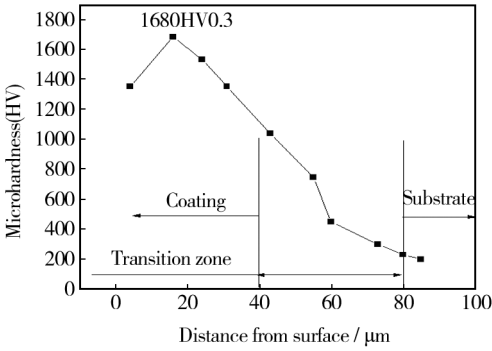


图 3 熔覆层显微硬度

Fig. 3 The microhardness of the cladding coating

度的碳化物细化晶粒以弥散的形式分布在组织中,晶粒越细小,分布越均匀,熔覆层的硬度和耐磨性就越好。沿熔覆层→过渡层→基体的方向,组织由细化晶粒变为等轴晶,一直延伸到基体表面变为粗大的柱状树枝晶,晶粒变得越来越粗大,故显微硬度值逐渐变小;另外,由于熔覆点循环往复熔覆,使过渡层局部形成了粗大的马氏体,降低了硬度和强度。综上可知,相比过渡层和基体,熔覆层因组织内含有弥散分布的细化晶粒和硬质相,硬度得到很大的提高,达到了提高不锈钢基体硬度的效果。

2.4 熔覆层的耐磨性能

表 1 为熔覆层与不锈钢 1Cr18Ni9Ti 基体的摩擦磨损试验结果。根据下式计算熔覆层相对耐磨性 ω :

$$\omega = \frac{\Delta W_s}{\Delta W_c} = \frac{5.16 \times 10^{-5}}{1.28 \times 10^{-5}} = 4$$

式中: ΔW_c 为熔覆层的磨损速率, mg/r ; ΔW_s 为不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的磨损速率, mg/r 。计算可知熔覆层的相对耐磨性为不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的 4 倍,说明熔覆层耐磨性较基体材料有较大幅度的提高。

表 1 摩擦磨损试验结果

Tab. 1 Results of wear test

Sample	Before test /g	After test /g	Mass lost /mg	Wear rate /($\text{mg} \cdot \text{r}^{-1}$)
Coating	28.2343	28.2336	0.7	1.28×10^{-5}
Stainless steel	28.2035	28.2007	2.8	5.16×10^{-5}

图 4 为摩擦磨损后,涂层表面的扫描电镜图。可以看出,磨损面有明显的褶皱状撕裂痕迹,磨痕中粘附了一些颗粒。这是由于在磨损过程中,摩擦副接触

面局部区域发生金属粘着,在随后的相对滑动中粘着处被撕裂,有金属颗粒从材料表面被拉拽下来或表面被擦伤,形成粘着磨损^[14-15]。由图 4 还可见,磨损轨迹中有不明显“犁沟”,这说明磨损过程中粘着在对磨球上的硬质颗粒又起到了磨粒的作用,与熔覆层白亮层表面弥散的碳化物硬质颗粒^[16-17]对磨,在载荷的作用下形成划痕,产生了磨粒磨损。从上述分析得出,熔覆层的磨损主要是以粘着磨损和磨粒磨损为主。

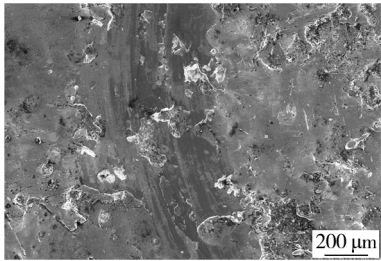


图 4 熔覆层表面磨损形貌

Fig. 4 Wear morphology of the cladding coating

2.5 熔覆层的耐腐蚀性能

WC 熔覆层和不锈钢 1Cr18Ni9Ti 基体在 3.5% NaCl 溶液中的塔菲尔曲线见图 5。由图 5 可知,熔覆层对不锈钢材料的腐蚀电位和腐蚀电流影响较大。不锈钢基材熔覆 WC 后,自腐蚀电位 E_{corr} 降低,极化曲线下移,自腐蚀电位由原来的 -0.623 V 负移至 -0.458 V ,负移了约 165 mV ;自腐蚀电流密度 J_{corr} 大幅增大,极化曲线右移,相同电位下的电流密度更大。从腐蚀电位和腐蚀电流密度的角度来看,熔覆层的耐蚀性较不锈钢基材为差。从阳极极化曲线来看,不锈钢基材在初始阶段显示了明显的钝化性能,而熔覆层是在经过反复钝化和活化之后,出现明显钝化区。随着腐蚀电位升高,熔覆层和不锈钢基材均出现了钝化

击破现象,击破电位分别约为 $+0.02\text{ V}$ 和 -0.125 V ,不锈钢基材的击破电位高于熔覆层,说明其钝化状态被打破更难,钝化状态相对稳定,耐腐蚀性更优越。另外,熔覆层的维钝电流密度 J_p 高于不锈钢基材,这与熔覆层具有较负的腐蚀电位而显示差的耐蚀性相吻合,说明在该腐蚀体系下,WC 熔覆层的耐蚀性低于不锈钢基体。

WC 熔覆层的耐腐蚀性低于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的原因是:不锈钢组织结构为单一的奥氏体,且合金元素 Cr、Ni 等形成 Cr_2O_3 、 NiO 等致密的氧化膜,具有很强的抗腐蚀能力;而 WC 熔覆层的组织主要由 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ 等多种相组成,不同相之间存在电位差,构成了原电池,发生了电化学腐蚀^[18]。

3 结论

- 1) 电火花熔覆 WC 层与 1Cr18Ni9Ti 基体间存在过渡层,二者呈冶金结合。熔覆层组织呈枝晶生长特征,由熔覆层表面均匀、致密的平面细晶生长为过渡区的等轴晶和近基体表面的树枝晶。电火花熔覆时,电极材料和基体材料在熔池中发生复杂的物理化学反应,产生 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ 、TiC 等高强度的新硬质相。
- 2) 熔覆层的硬度很高,平均硬度为 $1336\text{HV}0.3$,比基材高出约 4 倍,起到了显著的硬度强化效果。弥散分布的各种细化晶粒和硬质相是熔覆层硬度提高的主要原因。
- 3) 熔覆层耐磨性是基体材料的 4 倍,其磨损机理以粘着磨损和磨粒磨损为主。
- 4) 在 3.5% NaCl 腐蚀溶液中,熔覆层的耐腐蚀性低于不锈钢 1Cr18Ni9Ti。主要是因为熔覆层组织中有多种相,不同相之间产生了电位差,构成了原电池而发生电化学腐蚀。

参考文献

[1] CHIU K Y, CHENG F T, MAN H C. Corrosion Behavior of AISI316L Stainless Steel Surface-modified with NiTi[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 6054—6057.
[2] 葛茂忠, 项建云, 张永康. 激光冲击处理诱导 AZ31B 镁合金表面纳米化[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43 (4): 856—868.

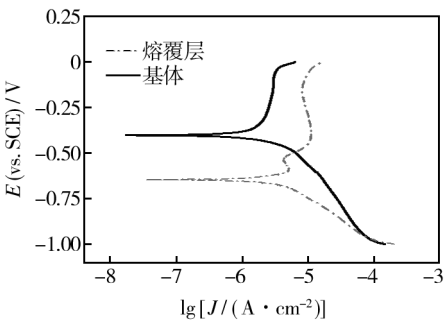


图 5 不锈钢基材与熔覆层的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the stainless steel substrate and the cladding layer

- GE Mao-zhong, XIANG Jian-yun, ZHANG Yong-kang. Surface Nanocrystallization of AZ31B Magnesium Alloy Induced by Laser Shock[J]. Processing Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(4): 856—868.
- [3] 孙震, 胡芳友, 崔爱永, 等. 1Cr12Ni3MoVN 激光改性熔覆的组织与耐磨性[J]. 四川兵工学报, 2014(2): 134—136.
- SUN Zhen, HU Fang-you, CUI Ai-yong, et al. Microstructure and Wear resisting Property of Laser Cladding on 1Cr12Ni-3MoVN Alloy[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2014(2): 134—136.
- [4] 张瑞珠, 李静瑞, 肖明, 等. 电火花微纳米涂层的研究和应用[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 108—111.
- ZHANG Rui-zhu, LI Jing-rui, XIAO Ming. Research and Application of Micro Nanostructured Coating by Electro-spark[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 108—111.
- [5] 雷玉成, 汪建敏, 贾志宏. 金属材料成型原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- LEI Yu-cheng, WANG Jian-min, JIA Zhi-hong. Forming Principle of Metal Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [6] 王建升, 高玉新, 张瑞珠. 铸钢材料电火花表面沉积 WC-4Co 涂层的组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2010, 12(12): 43—48.
- WANG Jian-sheng, GAO Yu-xin, ZHANG Rui-zhu. Transactions of Materials and Heat Treatment[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 12(12): 43—48.
- [7] 张鲲, 何业东, 王德仁. 电火花沉积 MCrAlY 涂层及其高温氧化行为[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(4): 143—146.
- ZHANG Kun, HE Ye-dong, WANG De-ren. MCrAlY Coatings Deposited by Electrospark and Their High-temperature Oxidation Behavior[J]. Transitions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(4): 143—146.
- [8] 王钊, 陈荐, 何建军, 等. 电火花表面强化技术研究与进展概况[J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(6): 46—50.
- WANG Zhao, CHEN Jian, HE Jian-jun, et al. Research and Development Status of the Electro-spark Surface Strengthening Technology[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2008, 29(6): 46—50.
- [9] ARVIND A, NARREDA B D. Pulse Electrode Deposition of Superhard Boride Coatings on Ferrous Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 106(2): 242—244.
- [10] 周永权, 谭业发, 赵洋, 等. 电火花表面强化技术及其应用[J]. 机械研究与应用, 2010(4): 159—162.
- ZHOU Yong-quan, TAN Ye-fa, ZHAO Yang, et al. Research and Application of the Electro-spark Surface Strengthening Technology[J]. Mechanical Research and Application, 2010(4): 159—162.
- [11] 汪瑞军. 合金表面 WC-Co 强化层的电火花表面强化行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.
- WANG Rui-jun. Interface Behavior Study of WC-Co Coating by Electro-spark Deposition on Titanium Alloy Surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2005.
- [12] 乔生儒, 韩栋, 李玫. 钢铁表面电火花淬火组织超细化及机理[J]. 机械工程材料, 2004, 28(8): 7—9.
- QIAO Sheng-ru, HAN Dong, LI Mei. Extra-fine-structure Obtained by Electrical Spark Discharge Quenching on Steel Surface[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2004, 28(8): 7—9.
- [13] 罗成, 熊翔, 董仕节, 等. 点焊电极表面电火花沉积 TiB₂ 涂层的特征[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(6): 178—182.
- LUO Cheng, XIONG Xiang, DONG Shi-jie, et al. Characteristics of TiB₂ Coating on Surface of Copper Electrode Prepared by Electrospark Deposition[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(6): 178—182.
- [14] STAIA M H, FRAGIEL A, CRUZ M E, et al. Characterization and Wear Behavior of Pulsed Electrode Surfacing Coatings[J]. Wear, 2001, 251(1): 1051—1054.
- [15] 董晨竹, 刑斌赛, 郝杰, 等. 电火花沉积 Fe 基涂层的组织及耐磨性能[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 37—39.
- DONG Chen-zhu, XING Bin-sai, HAO Jie, et al. Microstructure and Wear Properties of Fe-based Coating Prepared by Electrospark Deposition[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 37—39.
- [16] COVENEY V A, MENDER C. Behavior of Model Abrasive Particles between a Sliding Elastomer Surface and a Steel Counter Face[J]. Wear, 2000, 240(1): 72—76.
- [17] HUA Yi, CHEN Rumo. Study on Wear-resistance of Laser Quenched and Shocked 40Cr Steel[J]. Tribology, 2003, 23(5): 448—451.
- [18] 郑世安, 王顺兴, 董企铭. 激光熔覆 Ni60/WC 合金层的腐蚀磨损特性[J]. 钢铁研究学报, 1997, 9(3): 37—41.
- ZHENG Shi-an, WANG Shun-xing, DONG Qi-ming. Corrosion-wear Behavior of Laser Remelted Alloy Coatings of Ni60/WC[J]. Journal of Iron and Steel Research, 1997, 9(3): 37—41.