

# 304 不锈钢 TIG 熔覆钴合金涂层的耐空蚀性能

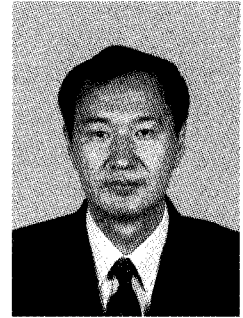
雷玉成<sup>1</sup>, 李涛<sup>1</sup>, 秦敏明<sup>1</sup>, 陈希章<sup>1</sup>, 叶益民<sup>2</sup>

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学 机电总厂, 镇江 212013)

**摘要:** 采用 TIG(钨极惰性气体保护焊)熔覆方法,在 304 不锈钢表面制成了钴合金涂层,以目前水轮机过流部件常用材料 304 不锈钢作为对比材料,对涂层和 304 不锈钢基体进行了空蚀试验. 通过光学显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)及显微硬度测量等手段研究了涂层的组织形态和耐空蚀性能并分析了原因. 结果表明,显微硬度较高的钴合金涂层具有良好的耐空蚀性能,其主要原因是涂层在空蚀过程中脉冲应变诱发了马氏体相变,以及涂层中析出的强化相硼化物和钴的金属间化合物的联合作用.

**关键词:** TIG 熔覆; 空蚀; 钴合金; 相变

**中图分类号:** TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2011)07-0009-04



雷玉成

## 0 序 言

空泡腐蚀是一种发生在螺旋桨、水轮机叶片等过流部件表面的降解破坏过程<sup>[1]</sup>,它缩短了机械零件的寿命并且提高了维修成本. 这些过流部件的损伤只是发生在部件的表面局部区域,有效作用深度很浅,利用少量耐空蚀性能较强的合金或化合物对部件的表面局部区域进行处理,形成一定厚度的冶金层或涂层既能减少部件的成本又可获得良好的表面性能. 截止到目前,钴是人们发现的最耐腐蚀的金属,它的堆垛层错能(SFE)非常低,大约为 0.02 J/m<sup>2</sup>,部分位错的平衡间距是 35 个原子距离<sup>[2]</sup>. 众所周知,SFE 是提高耐空泡腐蚀的一个重要因素<sup>[3]</sup>,因此将低 SFE 的钴加入不锈钢中,以改善其耐空蚀性能. 文中采用一种新型的钴合金,利用 TIG 熔覆处理技术在 304 不锈钢表面制成钴合金涂层,以增强 304 不锈钢的耐空蚀性. 并且研究熔覆涂层在空泡腐蚀作用下组织和结构的变化,评定其抗空蚀性能的优良,分析该材料耐空泡腐蚀的影响因素以及吸收空蚀冲击能量的途径.

## 1 试验方法

试验选用 304 不锈钢作对比,在焊接熔覆时,它

作为基体的同时也起到降低稀释率的作用. 304 不锈钢基体表面经角磨机打磨,丙酮清洗并干燥,采用 TIG 表面熔覆技术,把新型钴合金焊丝熔覆在其表面. 钴合金和基体材料成分见表 1. 表面熔覆时在 304 不锈钢基体下加垫 10 mm 厚铜板来加快热量的散失,以减小基体的变形. TIG 表面熔覆时工艺参数为:电压 16 V,电流 130 A,熔覆涂层厚度约为 3~4 mm,氩气气体流量 15 L/s.

表 1 基体和钴合金化学成分(质量分数,%)  
Table 1 Chemical composition of materials

材料	Cr	Ni	Mn	Si	C	Mo	B	Co
304 钢	18.3	8.6	1.35	0.67	0.04	—	—	—
Co 合金	17.0	2.0	10.00	4.60	0.20	0.30	0.22	10

参照美国材料与试验协会标准 ASTM G32 标准,试验设备为超声波振荡空蚀试验装置<sup>[4]</sup>,装置示意图如图 1 所示. 调节变幅杆频率为 20 kHz,振幅为 50  $\mu\text{m}$ ,试样距变幅杆距离 2 mm,输出功率为 600 W,试验介质为自来水. 通过低温循环冷却泵控制自来水温度在 21  $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . 变幅杆端部直径为 12 mm,试样尺寸为 15 mm  $\times$  15 mm  $\times$  12 mm(实际受变幅杆作用面积为 113.09 mm<sup>2</sup>),试样表面经金相砂纸打磨到 1000 号,并经浸有氧化铝悬浮液的抛光机抛光.

在超声空蚀过程中,每隔时间 2.5 h 取出样品进行烘干并称重,称重采用感量为 0.1 mg 的分析天平进行. 这个过程持续时间 42.5 h,直到空蚀达到

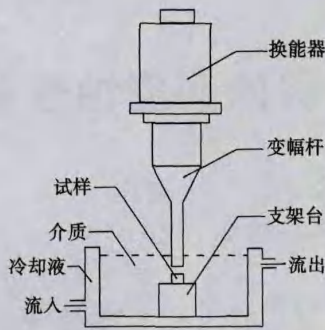


图 1 空蚀试验装置

Fig. 1 Test apparatus of cavitations erosion

一个稳定阶段. 在空蚀前后, 通过光学显微镜、JEOL JSM-7001F 扫描电子显微镜观察空蚀各个阶段的腐蚀形貌及微观结构的变化. 用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定涂层的析出物相, X 射线仪采用铜靶、 $K\alpha$  线、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描角度为  $40^\circ \sim 100^\circ$ . 利用 HV-1000 型显微硬度计测量涂层截面深度方向的硬度, 加载载荷为 0.98 N, 保持时间为 10 s.

## 2 试验结果和讨论

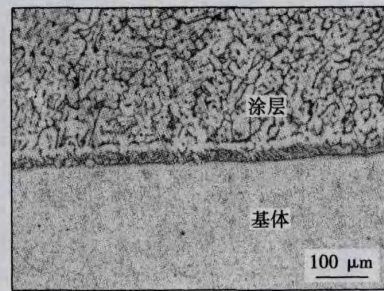
### 2.1 空蚀前涂层的微观组织与形态

图 2 为 TIG 熔覆层的横截面和表面的微观组织. 由图 2 可知, 钴合金焊丝熔覆于 304 不锈钢基体上后, 熔覆层与基体表层结合良好, 没有发现气孔. TIG 熔覆层组织比较均匀、致密, 没有夹杂、裂纹等缺陷, 与 304 不锈钢基体表层形成了致密的冶金结合. 在图 2a 中, 钴合金涂层下方有一条颜色稍暗的结合带, 这是由于熔融状的钴合金在凝固过程中的冷却速度较快而形成的. 结合带中栅栏状的树枝晶细化了组织, 使得组织更加的致密、匀称.

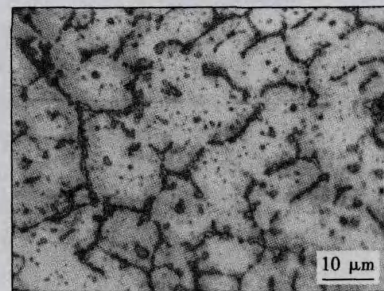
图 3 为 TIG 熔覆层的 X 射线衍射图谱. 由图 3 可知, 熔覆层基体由 NiCrCoMo,  $\text{Fe}_3\text{Ni}_2$  和  $\gamma$ - $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{C})$  相构成, 内部发现有  $\text{B}_2\text{Fe}_3\text{Ni}_3$  及  $\text{Co}_3\text{Mo}$  等析出相. 熔覆涂层的组织形貌见图 2b, 涂层组织是均匀、细小的树枝晶结构, 枝晶间相互联接, 构成断续的网格. 这些网格由微小的, 在局部呈集聚的粒状和棒状的硼化物及钴的金属间化合物等硬质相构成, 它们成为熔覆层的“骨架”, 与韧性的  $\gamma$  相之间整体性良好, 没有明显的晶界, 可降低变形的发生和裂纹的发展.

### 2.2 显微硬度

对空蚀前和空蚀初期(空蚀 2.5 h 后)的涂层截



(a) 涂层横截面 OM 形貌



(b) 涂层表面 OM 形貌

图 2 TIG 熔覆钴合金涂层横截面和表面 OM 形貌  
Fig. 2 Optical micrograph of TIG cladding Co alloy coatings

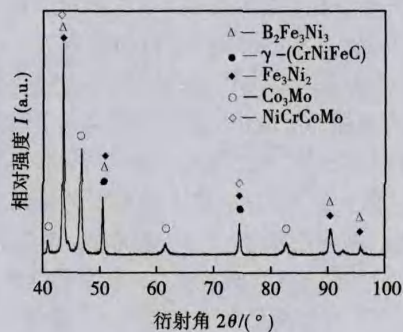


图 3 TIG 熔覆钴合金涂层的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of TIG cladding Co alloy coating

面进行显微硬度检测, 测量点尽可能的避开微裂纹, 取三点的平均值, 见图 4. 空蚀前涂层内硬度分布比较均匀, 平均硬度约为 285 HV, 高于 304 不锈钢基体 (202 HV). 涂层中析出的第二相硼化物、钴的金属间化合物等增加了熔覆层的硬度<sup>[5]</sup>, 同时 TIG 熔覆工艺和加垫铜板的快速散热导致的淬火作用都使得熔覆层的组织变的细小. 这些因素都有利于钴合金涂层抵抗在空泡溃灭时产生的冲击损伤作用.

钴合金涂层横截面的硬度在空蚀 2.5 h 后发生了明显的变化. 在涂层表面 0 ~ 150  $\mu\text{m}$  范围内的硬度值明显降低, 此时平均硬度值为 271 HV, 降低了

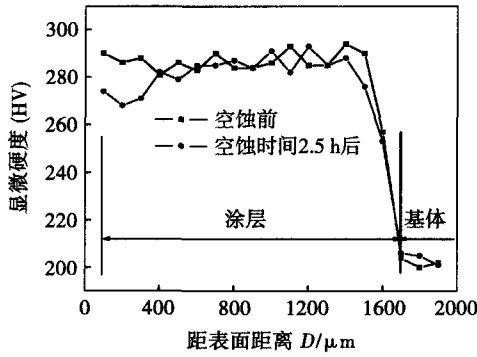


图 4 钴合金涂层空蚀前后横截面的显微硬度

Fig. 4 Variation in cross section microhardness of Co alloy claddings

5%。随着表层距离的加深,空蚀前后截面硬度波动都比较小,说明其内部组织比较均匀。在一般的液体中由空泡溃灭时产生的应力脉冲变化幅度在几百到 1 000 MPa 之间。表层材料在连续地脉冲作用下发生了软化,这与起始的微裂纹密切相关,推测表层材料的软化有助于空泡溃灭时候能量的吸收,从而降低其对表面的冲击损伤<sup>[6]</sup>。

### 2.3 涂层的耐空蚀性能

图 5 为钴合金涂层和 304 不锈钢试样空蚀累积失重量随时间变化的曲线。从图 5 中可以看出,304 不锈钢累积失重量随时间增长而增长,钴合金涂层累积失重量基本保持稳定。空蚀时间 7.5 h 以后,钴合金涂层试样的累积失重量明显小于 304 不锈钢试样,在空蚀时间 22.5 h 后,钴合金涂层累积失重量仅为 0.9 mg,而 304 不锈钢试样失重达到 4.5 mg,且失重量有加速增长趋势。在空蚀时间 42.5 h 后,钴合金涂层试样累积失重量仍保持平稳,仅为 1.2 mg,是 304 不锈钢的 1/13,这表明钴合金涂层的耐空蚀性能高于 304 不锈钢。

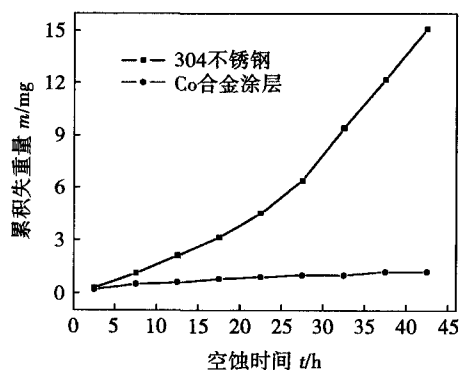


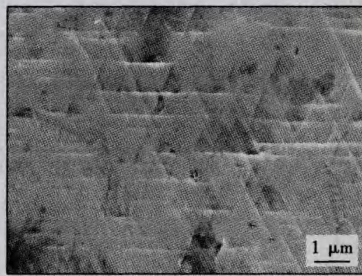
图 5 试样空蚀累积失重量

Fig. 5 Cumulative mass loss of specimens

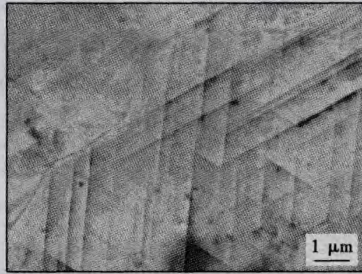
熔覆钴合金涂层在自来水中空蚀不同时间的表面形貌变化如图 6 所示。图 6a,在空蚀进行 2.5 h 后,涂层表面发生轻微塑性变形,界面的滑动表面呈现出三角形、平行四边形结构。随着空蚀过程的进行,这些滑移线越来越明显,展现出更紧密的清晰的三角形起伏,在熔覆层扩散开来(图 6b)。在空蚀过程中,空泡溃灭时产生的持续脉冲应变诱发了 fcc (面心立方)结构的  $\gamma$  奥氏体到 hcp (密排六方)结构的  $\epsilon$  马氏体的相变<sup>[7]</sup>,熔覆层表面起伏呈现的三角形结构便是沿着  $\{111\}$  奥氏体面形成的。由文献 [3] 知道,堆垛层错能(SFE)是提高耐空泡腐蚀的一个重要原因。Co 元素具有较低的层错能,而层错能越低,两个位错之间的距离越大,相变越容易发生。同时  $\gamma$  奥氏体相受到冲击作用会发生塑性变形,出现大量的形变位错,随着交叉滑移和位错的堆积,裂纹轻易的成核。裂纹形成后,由于气泡的不断溃灭对涂层的高强度冲击,微裂纹必然向涂层内部的微观缺陷处扩展,当裂纹到达此处后形成一个新的裂纹发生源,如此反复,最终造成涂层表面以下未直接接触气泡溃灭冲击的涂层内部的破坏。

在空蚀时间 17.5 h 后,试样熔覆层表面的三角形、四边形结构变深(图 6c),它们的边缘开始扭曲,并连接在一起,形成一条条解离的台阶。交错的马氏体块导致了观察到的变形,而这种变形导致了马氏体块的扭曲断裂。根据 Hobbs 近似算法,马氏体片层的扭曲断裂所吸收的能量值比相变高出两个数量级<sup>[8]</sup>,因此这是一种更有效的吸收空泡溃灭冲击能的方法。在空蚀时间 42.5 h 后,熔覆层表面金属已经大面积脱落,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<sup>[9]</sup>。微裂纹沿硬质相粒子的边界扩展,引起粒子脱落,形成空蚀坑。空蚀坑周围的金属碎片很容易被剥落(图 6d),导致累积失重量的快速增加。当试样表层剥离基体后,裸露出新的熔覆钴合金涂层继续吸收空泡溃灭的冲击能,这样达到一个平衡。

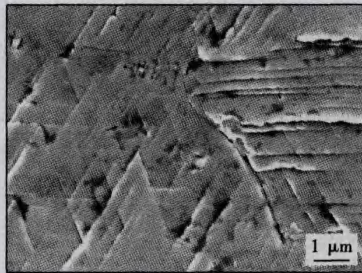
图 6e 是 304 不锈钢试样空蚀时间 7.5 h 后的 SEM 形貌。与钴合金熔覆涂层试样空蚀时间 7.5 h (图 6b)后试样相比,该试样表面相界处已经出现裂纹,局部的材料发生脱落,形成了深 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  的空蚀坑。当试样表面产生空蚀坑后,空蚀坑处受到的冲击作用比其它部位强烈,这使得空蚀坑继续加深,导致在试样的局部出现明显深于其它部位的空蚀坑。随着空蚀的进行,层状剥离随后在 304 不锈钢试样的表面发生。



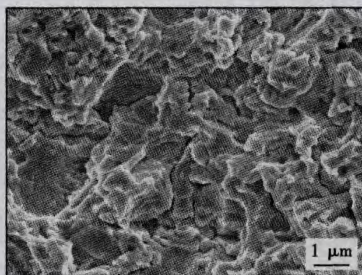
(a) Co合金涂层空蚀时间2.5 h



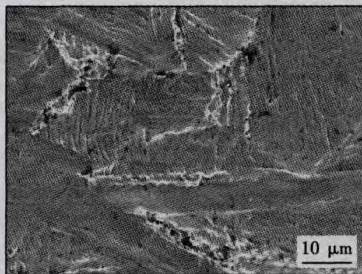
(b) Co合金涂层空蚀时间7.5 h



(c) Co合金涂层空蚀时间17.5 h



(d) Co合金涂层空蚀时间42.5 h



(e) 304不锈钢空蚀时间7.5 h

图6 空蚀不同阶段下试样的SEM表面形貌

Fig. 6 SEM images of surface during cavitation test

### 3 结 论

(1) 在自来水介质中,经 TIG 熔覆的钴合金涂层组织均匀、致密,空蚀累积失重量始终保持平稳,具有比 304 不锈钢更好的耐空蚀性能。

(2) 空蚀过程中,在脉冲应变作用下,涂层发生马氏体相变,最终马氏体片层的断裂吸收了空蚀能量以及涂层中析出的硼化物等强化相的联合作用是 TIG 熔覆钴合金涂层具有良好的耐空蚀性的主要原因。

### 参考文献:

- [1] Cheng F T, Lo K H, Man H C. NiTi cladding on stainless steel by TIG surfacing process: Part I. cavitation erosion behavior[J]. Surface Coating Technology, 2003, 172: 308-315.
- [2] Crook P. Cobalt and cobalt alloys[M]. ASM Handbook. 1990.
- [3] Richman R H. Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical properties of metals[J]. Wear, 1990(140): 63-82.
- [4] ASTM Standard G32-92, Standard test method for cavitation erosion using vibratory apparatus[S]. USA, American Society for Testing and Materials, 1992.
- [5] Div M G, Cuppari, Souza R M, et al. Effect of hard second phase on cavitation erosion of Fe-Cr-Ni-C alloys[J]. Wear, 2005, 258: 596-603.
- [6] Brujan E A, Nahen K, Schmidt P, et al. Dynamics of laser-induced cavitation bubbles near an elastic boundary[J]. Journal Fluid Mechanics, 2001, 433: 251-256.
- [7] Xiaojun Z, Rrocoiak L A J, Souza N C. Phase transformation during cavitation erosion of a Co stainless steel[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 358: 199-204.
- [8] 雷玉成, 冯良厚, 赵晓军. 一种奥氏体不锈钢的空蚀腐蚀行为[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2006, 27(3): 241-244.  
Lei Yucheng, Feng Lianghou, Zhao Xiaojun. Cavitation erosion behavior an austenitic stainless steel[J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2006, 27(3): 241-244.
- [9] 张小彬, 臧辰峰, 陈岁元, 等. CrNiMo 不锈钢激光熔覆 NiCrSiB 涂层空蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1064-1069.  
Zhang Xiaobin, Zang Chenfeng, Chen Suiyuan, et al. Cavitation erosion behaviour of NiCrSiB coatings on CrNiMo stainless steel by laser cladding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1064-1069.

**作者简介:** 雷玉成,男,1962 年出生,博士,教授,博士生导师。主要从事焊接工艺及设备、空蚀腐蚀技术方面科研和教学工作。发表论文 80 余篇。Email: yclei@uj.s.edu.cn