

Mo 含量对 Stellite21 堆焊层组织与性能的影响

骆芳^{1,2,3*}, 胡金昕^{1,2,3}, 宣丹枫^{1,2,3}

(1.浙江工业大学 之江学院, 浙江 绍兴 312030; 2.浙江工业大学 激光先进制造研究院, 杭州 310023; 3.浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 杭州 310023)

摘要: **目的** 提高三偏心蝶阀硬密封面 Stellite21 钴基合金堆焊层的耐磨性和耐蚀性。**方法** 使用行星角磨机充分混合 Stellite21 粉末和钼 (Mo) 粉, 并采用等离子弧堆焊技术在 WCB 铸钢上制备了不同质量分数 Mo (5.5%、7.5%、10%、12.5%、15%) 的堆焊层, 使用光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD), 对堆焊层的金相组织、成分分布和物相组成进行分析, 并通过维氏硬度测试、摩擦磨损、电化学腐蚀试验和浸泡腐蚀试验, 探究不同 Mo 含量对堆焊层硬度、耐磨性和耐蚀性的影响。**结果** 随着 Mo 含量的增加, 堆焊层中柱状晶的持续生长受到抑制, 形成了更多短小的枝晶和等轴晶; Mo₂C 相集中在晶界处, Co₇Mo₆ 和 Co₃Mo 相的含量增加, 而 Cr₂₃C₆ 型碳化物相的含量相对减少; 堆焊层的硬度随着 Mo 含量的增加而提高, 当 Mo 质量分数达到 15% 时, 显微硬度达到最高值 398HV, 与含 5.5% Mo 的堆焊层相比, 硬度提高了约 19.5%; 当 Mo 质量分数为 10% 时, 堆焊层的摩擦系数和磨损量最低, 分别降低了约 17.2% 和 79.1%, 且堆焊层也表现出高腐蚀电位和低腐蚀电流密度, 分别为 -0.999 V 和 1.552×10^{-5} A/cm², 浸泡腐蚀完后的失重系数 K 降至最低, K 值为 1.54%。**结论** 加入 4.5% Mo 粉, 使 Stellite21 钴基合金的 Mo 含量达到 10% (质量分数), 能有效提升密封面堆焊层的硬度、耐磨性和耐蚀性, 延长三偏心蝶阀的工作使用寿命。

关键词: 三偏心蝶阀; 等离子弧堆焊; Stellite21 钴基合金; Mo 含量; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)11-0221-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.11.019

Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Stellite21 Surfacing Layer

LUO Fang^{1,2,3}, HU Jinxin^{1,2,3}, XUAN Danfeng^{1,2,3}

(1. Zhijiang College of Zhejiang University of Technology, Zhejiang Shaoxing 312030, China; 2. Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China; 3. Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou 310023, China)

ABSTRACT: The triple eccentric butterfly valves are widely employed in fluid systems (gas/liquid) as critical components for regulating flow direction, rate, and pressure. Their sealing surfaces, which ensure sealing and blockage functions, are prone to damage due to corrosion, erosion, abrasive wear, and other media-induced effects during operation. Enhancing operational reliability and extending service life remain key objectives for sealing surface materials. Plasma transferred arc (PTA) surfacing,

收稿日期: 2024-11-07; 修订日期: 2025-04-07

Received: 2024-11-07; Revised: 2025-04-07

引文格式: 骆芳, 胡金昕, 宣丹枫. Mo 含量对 Stellite21 堆焊层组织与性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(11): 221-230.

LUO Fang, HU Jinxin, XUAN Danfeng. Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Stellite21 Surfacing Layer[J]. Surface Technology, 2025, 54(11): 221-230.

*通信作者 (Corresponding author)

an advanced surface modification technology, offers advantages such as high deposition quality, efficiency, low dilution rate, cost-effectiveness, and compatibility with high-temperature, high-hardness materials. Stellite21 cobalt-based alloy, a high-performance Co-Cr-Mo alloy, is renowned for its exceptional wear resistance, corrosion resistance, and high-temperature stability. Optimizing its composition by adjusting molybdenum (Mo) content holds significant research potential for further improving comprehensive properties. This study fabricates Stellite21-based surfacing layers via PTA technology and systematically investigates the influence of Mo contents on microstructure and performance.

Stellite21 alloy powder and Mo powder are mixed and ball-milled for 2 hours with a planetary angle grinder to achieve uniform dispersion. Surfacing layers with different mass fractions of Mo (5.5wt.%, 7.5wt.%, 10wt.%, 12.5wt.%, and 15wt.%) are fabricated on the substrate surface with plasma arc surfacing welding equipment DML-V03BD. The plasma gas, powder feeding gas, and shielding gas are all argon. The welding current is 115 A, the powder feeding rate is 20 g/min, the swing width is 10 mm, the swing speed is 10 mm/s, and the rotation speed is 1 r/min. The samples are cut using an electric spark wire cutting machine, and the cross-sections are polished and etched with 8% FeCl₃ solution. Then, the microstructure, composition distribution, and phase composition of the surfacing layers are analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffractometer (XRD). The microhardness of the surfacing layers is tested with a Vickers hardness tester XHV-1000T-CCD. The friction coefficient of the surfacing layers is measured with a friction and wear testing machine HT-600, and the shape of the worn surface is measured with a laser scanning microscope system to calculate the wear volume. An electrochemical corrosion test is carried out in the electrochemical workstation, and the corrosion potential and corrosion current density are calculated according to the obtained a Tafel curve. Finally, the sample is soaked in 36 wt.% HCl solution for 120 h, and the immersion corrosion is carried out, and the weight loss coefficient is calculated. The results indicate that with the increase in the Mo content, the continuous growth of columnar crystals in the surfacing layer is inhibited, resulting in the formation of more short dendrites and equiaxed crystals, and the grains are continuously refined. The phases of the Stellite21 alloy surfacing layer mainly consist of cobalt-based solid solution γ -Co, Co₇Mo₆, Co₃Mo, Mo₂C, Cr₂₃C₆, etc. The Mo₂C phase is concentrated at the grain boundaries. With the increase in the Mo content, the content of Cr₂₃C₆ decreases, while the contents of Co₇Mo₆, Co₃Mo, and Mo₂C relatively increase. The hardness of the surfacing layer increases with the increase in the Mo content. When the Mo content reaches 15wt.%, the microhardness reaches the maximum value of 398HV, which is approximately 19.5% higher compared with the surfacing layer with 5.5wt.% Mo. When the Mo content is 10wt.%, the friction coefficient and the wear volume of the surfacing layer are the lowest, decreasing by approximately 17.2% and 79.1%, respectively. Moreover, the surfacing layer also exhibits a high corrosion potential and low corrosion current density, which are -0.999 V and 1.552×10^{-5} A/cm², respectively. After immersion, the weight loss coefficient K decreases to the lowest, and the K value is 1.54%.

In conclusion, when the Mo content is 10wt.%, the wear resistance and the corrosion resistance of the Stellite21 cobalt-based alloy surfacing layer can be maximized, thereby ensuring the operational reliability of the sealing surface of the triple eccentric butterfly valve.

KEY WORDS: triple eccentric butterfly valve; plasma arc surfacing; stellite21 cobalt-based alloy; Mo content; wear resistance; corrosion resistance

三偏心蝶阀在化工、石油、天然气、制药和污水处理等多个领域中被广泛应用，主要用于调节和控制流体，其密封面在水、油、蒸汽等介质条件下受到挤压、撞击以及高温、腐蚀等影响，造成阀门泄漏和失效，会带来严重的经济损失，所以阀门密封面质量是影响其使用寿命和工作可靠性的主要因素^[1-3]。阀门密封面的表面强化技术常用激光熔覆和等离子弧堆焊技术，相较之下，等离子弧堆焊能够有效保证大批量、大尺寸产品的焊接质量，具有显著的经济效益^[4-5]。钴基合金因其出色的综合性能，在众多堆焊材料中表现卓越，这种合

金拥有极佳的高温硬度、耐磨损、耐腐蚀以及抗冲击能力，其 Co-Cr-Mo 系列中 Stellite21 多用于各种流体阀、阀座、水轮机叶片等的修复和预保护^[6-7]。

曹钰莹^[7]在 Co-Cr-Mo、Co-Cr-W、Co-Cr-Ni 3 种不同系列的钴基合金中添加 WC 颗粒，显著提高了堆焊层的耐磨性和耐蚀性，但耐冲击性能有所下降。Malayoglu 等^[8]在探讨钴基合金中 Mo 和 W 对耐腐蚀性能的影响时发现，相较于 W，Mo 的添加能更有效地增强钴基合金的耐蚀性。此外，Shin 等^[9]对 Stellite6 钴基合金的堆焊层进行了分析，他们观察到 Mo 含量

的增加会使晶粒细化,这种细化作用不仅提高了堆焊层的硬度,还积极改善了其耐磨性能。Dilawary 等^[10]在 Stellite12 钴基合金堆焊层中添加 10%(质量分数)的 Mo,由于复合氧化物(CoMoO_4)在摩擦氧化层中的参与,显著提高了其表面的高温磨损性能。这些研究强调了 Mo 在提高钴基合金性能方面的重要作用,尤其是在耐磨和耐腐蚀性能方面,而目前对于提高 Stellite21 钴基合金综合性能的研究相对较少。针对当前三偏心蝶阀在工作温度范围 $-30\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、工作压力 2 MPa 以及双向密封零泄漏应用中的需求,Stellite21 硬密封面增材制造中面临堆焊出现气孔、夹渣、组织不均匀等问题,导致其使用寿命短,因此亟需提高材料的耐磨性和耐蚀性。

本文制备了 5 种不同 Mo 含量的 Stellite21 钴基合金粉末,为满足工程实际需求,采用等离子弧堆焊技术在 WCB 铸钢基体上堆焊出合金涂层,研究了 Mo 含量对堆焊层组织和性能的影响规律,旨在为实际工程应用提供指导。

1 试验

1.1 材料

基体材料采用 WCB 铸钢,相当于国内的 ZG280-520,堆焊材料为钴基合金 Stellite21 粉末,粒度为 100~325 目,分别加入不同质量分数的 Mo 粉,粒径达到 200 目,其纯度高达 99.99%,混合粉末的化学组成如表 1 所示。

1.2 方法

使用行星角磨机将 Stellite21 粉末和 Mo 粉末进行混合,球磨 2 h 使其均匀分散。采用等离子弧堆焊设备 DML-V03BD 在基体表面制备堆焊层,等离子气、送粉气及保护气均为氩气,其余工艺参数见表 2。

在堆焊层制备完成后,采用电火花线切割技术,制备了出 5 个尺寸为 $15\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的横截面试样 a,以及 10 个尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的水平截面试样 b。将试样 a 进行镶嵌,磨样至 2000 目后,进行抛光处理,表面无划痕后,用无水氯化铁溶液($V(\text{FeCl}_3):V(\text{HCl}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:2:10$)腐蚀堆焊层及基体表面,并用酒精快速冲洗烘干,采用 OM、SEM、EDS 观察堆焊层金相组织和成分分布,试样 b 无需镶样,磨抛完后用 XRD 检测物相组成。使用维氏硬度计 XHV-1000T-CCD 测量堆焊层截面显微硬度,加载力为 0.2 kg,保荷时间为 10 s,在进行显微硬度测量时,与熔合线相距 0.2 mm 的基体位置开始,沿着堆焊层的方向,以 0.1 mm 的间隔进行 1 次硬度测量,共计获取了 16 组硬度数据。将其中 5 个试样 b 磨抛至光滑表面后,使用摩擦磨损试验机 MMQ-02G 测量堆焊层的摩擦系数,每间隔 1 s 采样,试验时间为 20 min,对磨材料为氮化硅 Si_3N_4 陶瓷球,直径为 6.35 mm,其硬度约为 1500HV,试验力为 50 N,摩擦半径设定为 2 mm,转速为 280 r/min,经过超声波清洗处理后,使用形状测量激光显微系统对磨损表面进行形状测量,得到二维轮廓,并测出磨损面积,单位长度内的磨损面积即为磨损量。

使用电化学工作站进行电化学腐蚀测试,将其余 5 个磨抛后的试样 b 作为工作电极,暴露面积为 1 cm^2 ,辅助电极选用铂电极,而参比电极则采用饱和甘汞电极,扫描速度设定为 5 mV/s,测试不同 Mo 含量的堆焊层在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。将做完电化学腐蚀试验后的试样 b 切除基体 WCB 铸钢,并重新研磨至 2000 目,超声波清洗、吹干后使用高精度电子天平称量,腐蚀介质选用质量分数为 36% 的浓盐酸,将试样 b 浸润至盐酸溶液中,在室温条件下,静置 5 d 后取出,腐蚀完毕后,超声波清洗 15 min,吹干并称量记录,根据失重系数 K 来衡量其耐蚀性能。

表 1 Stellite21 及与 Mo 混合后粉末的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Stellite21 and powder mixed with Mo

Element	Mo	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	W	Co	wt. %
ST21	5.50	0.25	2.00	27.50	1.00	2.00	2.50	0.15	Bal.	
ST21+2%Mo	7.50	0.25	1.96	26.92	0.98	1.96	2.45	0.15	Bal.	
ST21+4.5%Mo	10.00	0.24	1.91	26.19	0.95	1.91	2.38	0.14	Bal.	
ST21+7%Mo	12.50	0.23	1.85	25.46	0.93	1.85	2.31	0.14	Bal.	
ST21+9.5%Mo	15.00	0.23	1.80	24.74	0.90	1.80	2.25	0.13	Bal.	

表 2 等离子弧堆焊工艺参数
Tab.2 Process parameters of plasma arc surfacing

Welding current/A	Powder feed/ ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	Swing width/ mm	Swing speed/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Rotational speed/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	Powder gas flow/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Ion gas flow/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Protection gas flow/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
115	20	10	10	1	4	3	10

2 结果与分析

2.1 显微组织分析

图1展示了不同Mo含量的Stellite21钴基合金堆焊层横截面的金相组织。从图1可以观察到,在堆焊层底部(Bottom),基体与合金堆焊层之间的熔合区域(FZ)清晰可见,该区域以平面晶体的方式缓慢

生长,没有观察到微观缺陷,这表明堆焊层材料与基体之间实现了良好的冶金结合。随着Mo含量的增加,堆焊层中部(Middle)附近的柱状晶和胞状晶数量逐渐减少,形成了更多的短而小的枝晶和等轴晶,堆焊层顶部(Top)的等轴晶不断变小,数量也逐渐减少,这表明Mo含量的增加促进了晶粒细化。

Stellite21为Co-Cr-Mo系低碳钴基合金,合金中Co元素与Cr元素含量较高。图2和图3分别为Stellite21

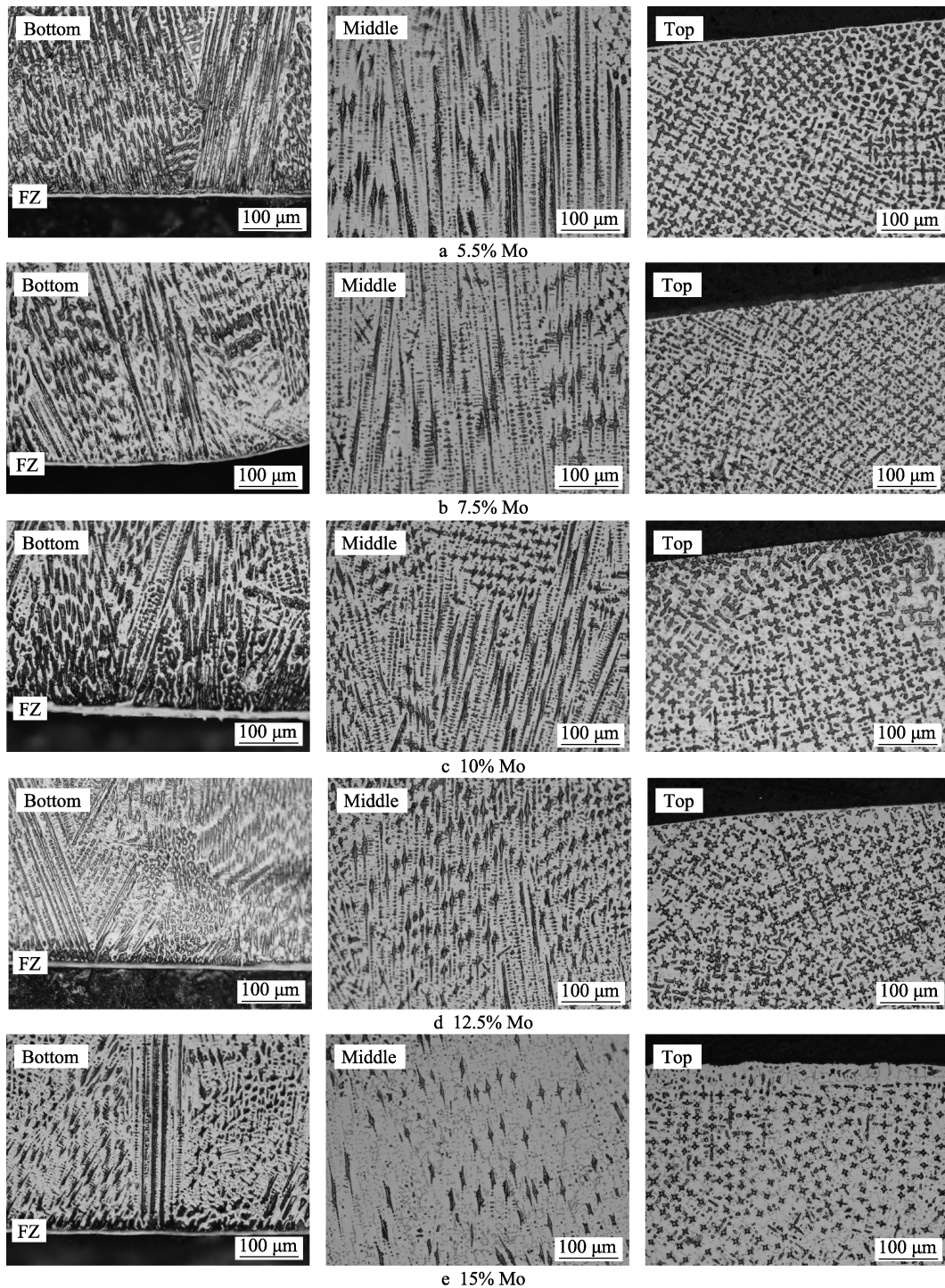


图1 不同Mo含量堆焊层金相组织

Fig.1 Microstructure of surfacing layer with different Mo contents: a) 5.5% Mo; b) 7.5% Mo; c) 10% Mo; d) 12.5% Mo; e) 15% Mo

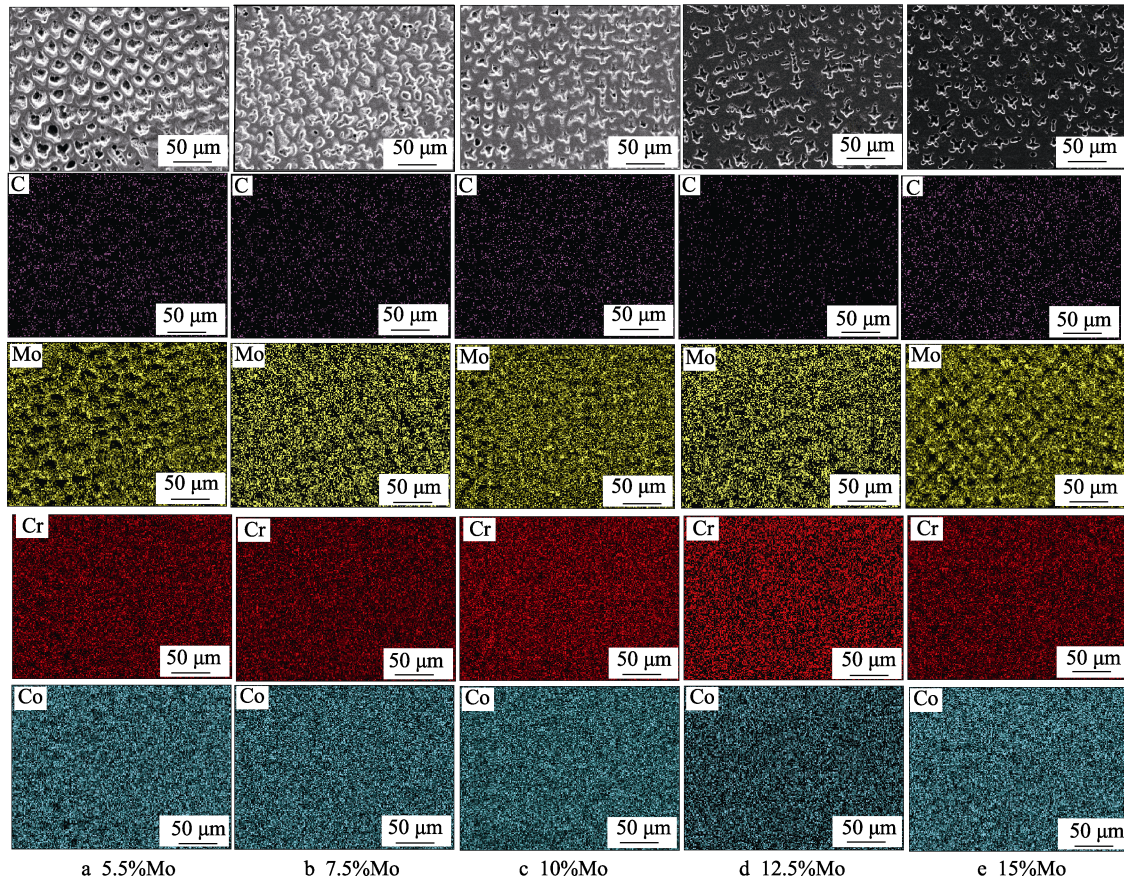


图 2 不同 Mo 含量堆焊层 EDS 主要元素扫描图

Fig.2 EDS main element scan of surfacing layer with different Mo contents: a) 5.5% Mo; b) 7.5% Mo; c) 10% Mo; d) 12.5% Mo; e) 15% Mo

钴基合金不同 Mo 含量堆焊层的 EDS 图和 XRD 图。从图 2 可以观察到, Mo 元素和 C 元素主要集中在晶界位置, Co 元素和 Cr 元素均匀分布在堆焊层, 且晶粒随着 Mo 含量的增加而不断细化。由图 3 可以看出, Stellite21 合金堆焊层的物相主要由钴基固溶体 γ -Co、 Co_7Mo_6 、 Co_3Mo 、 Mo_2C 和 Cr_{23}C_6 等相组成, 因其碳含量较低, 大多数 Cr 元素固溶在 γ -Co 中, 起到了固溶强化的效果, 有利于提高堆焊后合金的综合性能^[5-7], Mo 是形成强碳化物的元素, 能够与碳形成 Mo_2C 型碳化物, 同时也能与 Co 结合形成金属间化合物 Co_7Mo_6 和 Co_3Mo 的强化相, 这些物相都具有较高的硬度、优良的热稳定性以及耐腐蚀性能, 但如果含量过高会增加材料的脆性^[11-13], 进而降低抗冲击性能和韧性, 这对于需要承受冲击载荷和频繁开关的部件三偏心蝶阀尤为不利。结合表 3 通过 EDS 面扫描得到的主要元素化学成分含量, 随着 Mo 含量的增加, Cr_{23}C_6 的含量减少, 这是由于 Mo 与 C 的结合能力较强, 优先形成 Mo_2C , 减少了 Cr 与 C 结合形成 Cr_{23}C_6 的机会, 减少了晶界贫铬区的形成, 有助于提高材料的耐腐蚀性, 而 Co_7Mo_6 、 Co_3Mo 和 Mo_2C 含量相对增多, 使得 Stellite21 钴基合金在硬度和耐磨性等方面表现出优异的性能。

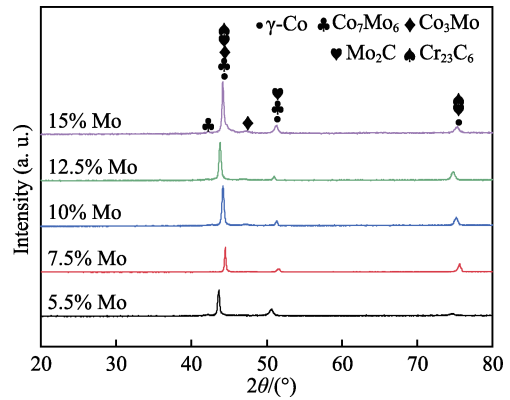


图 3 不同 Mo 含量堆焊层 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of surfacing layer with different Mo contents

表 3 不同 Mo 含量堆焊层 EDS 主要元素成分
Tab.3 EDS main element composition of surfacing layer with different Mo contents

Element	a	b	c	d	e
C	2.99	3.49	3.62	4.49	4.59
Mo	4.58	6.48	7.86	10.73	13.97
Cr	28.16	27.39	26.72	25.93	24.99
Co	56.32	55.31	54.17	52.54	50.26

Notes: a) is 5.5% Mo; b) is 7.5% Mo; c) is 10% Mo; d) is 12.5% Mo; e) is 15% Mo.

2.2 显微硬度分析

硬度是评估材料耐磨性能的关键指标之一。为了探究 Mo 含量对 Stellite21 堆焊层硬度的影响,对堆焊层的硬度进行了测试与分析,如图 4 所示,数据表明堆焊层的显微硬度随着 Mo 含量的增加而有所提升。当 Mo 含量(质量分数)从 5.5%增加到 15%时,堆焊层的平均显微硬度从 333HV 逐渐增加到 398HV,约为 5.5%Mo 堆焊层硬度的 1.2 倍和基材硬度的 2 倍,这表明 Mo 的加入显著提高了堆焊层的硬度。堆焊层的显微硬度受其显微组织的变化影响,通过对上述显微组织表面的分析,可知堆焊层晶粒尺寸变小,这种晶粒细化现象与硬度呈负相关,通常晶粒越细小,硬度越大^[14-15],且 Mo 含量增多,Mo₂C、Co₇Mo₆ 和 Co₃Mo 也随之增加,这些硬质相具有较高的硬度,均匀分布在堆焊层中,对增强合金的耐磨性起到了促进作用。

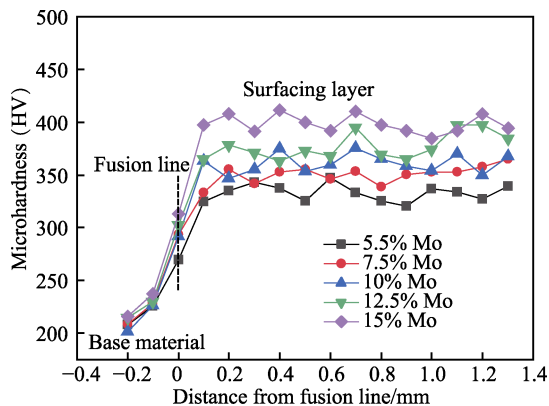


图 4 不同 Mo 含量堆焊层显微硬度分布
Fig.4 Microhardness distribution of surfacing layer with different Mo contents

2.3 耐磨性分析

硬度是影响耐磨性的重要因素,但并非唯一因素,因此为了进一步分析不同 Mo 含量对 Stellite21 的耐磨性能,采用摩擦系数曲线、磨损表面形貌和磨损量进行定量分析。

从图 5 摩擦系数曲线和表 4 平均摩擦系数可以看到,在磨损初期(0~400 s),摩擦系数起伏较大,属于磨损过程中的跑合阶段,之后趋于稳定,随着 Mo 含量的增加,摩擦系数呈现出先下降后上升的趋势,当 Mo 含量(质量分数)达到 10%时,平均摩擦系数降至最低,在 0.256 上下波动,与含有 5.5%Mo 的堆焊层相比,降低了约 17.2%。这种现象的主要原因:一是堆焊层的微观组织得到细化,表面硬度随之提高;二是在高压和高速的摩擦条件下,堆焊层与摩擦副之间产生的高温导致局部接触区域温度上升,进而促使合金中 Co、Cr、Mo 等元素被氧化^[5],Mo 氧化物具有润滑效果,能在高温高压环境下保持其化学稳

定性,并在堆焊层表面形成一层润滑膜^[16],这减少了堆焊层与摩擦副之间的摩擦,从而提高了堆焊层的耐磨性能。随着 Mo 含量的增加,Mo 氧化物也随之增加,尤其是 Mo 含量(质量分数)为 12.5%和 15%时,摩擦系数在后半段有着缓慢下降的趋势。

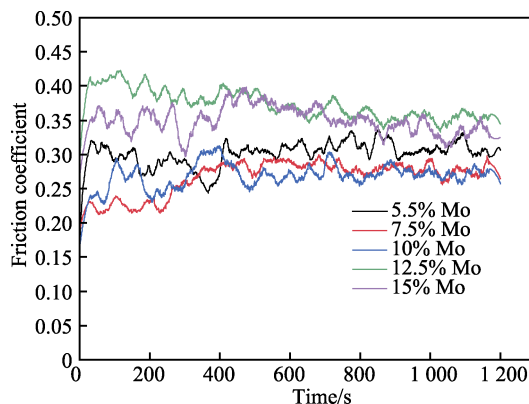


图 5 不同 Mo 含量堆焊层摩擦系数曲线图
Fig.5 Friction coefficient curves of surfacing layers with different Mo contents

表 4 不同 Mo 含量堆焊层平均摩擦系数
Tab.4 Average friction coefficient of surfacing layers with different Mo contents

Mo content/wt. %	Average friction coefficient
5.5	0.309
7.5	0.258
10	0.256
12.5	0.364
15	0.352

结合图 4 显微硬度变化可知,Stellite21 钴基合金的显微硬度越高,并不意味着摩擦系数就会越低,堆焊层的耐磨性越好。随着 Mo 含量的增加,会形成过多的碳化物和金属化合物,如 Co₇Mo₆、Mo₂C 等,这些物相会降低合金的韧性,增加其脆性^[17-18],磨损过程中容易出现疲劳剥落和黏着磨损,导致整体摩擦系数从 0.256 增加到最大 0.364,合金堆焊层的耐磨性就会下降。

从图 6 磨损轨迹的二维轮廓和磨损量可以明显看到,磨损量在加入 Mo 后也呈现先降低后升高的现象,在 10%Mo 时降到最低,相比 5.5%Mo 的堆焊层低了约 79.1%。这表明 Mo 含量对 Stellite21 钴基合金堆焊层的耐磨性有着显著影响,Mo 含量(质量分数)在 7.5%~10%范围内,材料的硬度、韧性和润滑效果达到最佳平衡,使 Stellite21 堆焊层的耐磨性最好。

图 7 是磨损量差别最大的 2 种不同 Mo 含量的堆焊层磨损面形貌对比图。可以发现,含有 10%Mo 的堆焊层磨痕中心区域磨损表面较为平滑,出现较浅的犁沟和较为明显的氧化现象,说明其磨损机理为以磨粒磨损为主;而含有 15%Mo 的堆焊层磨痕中心区域

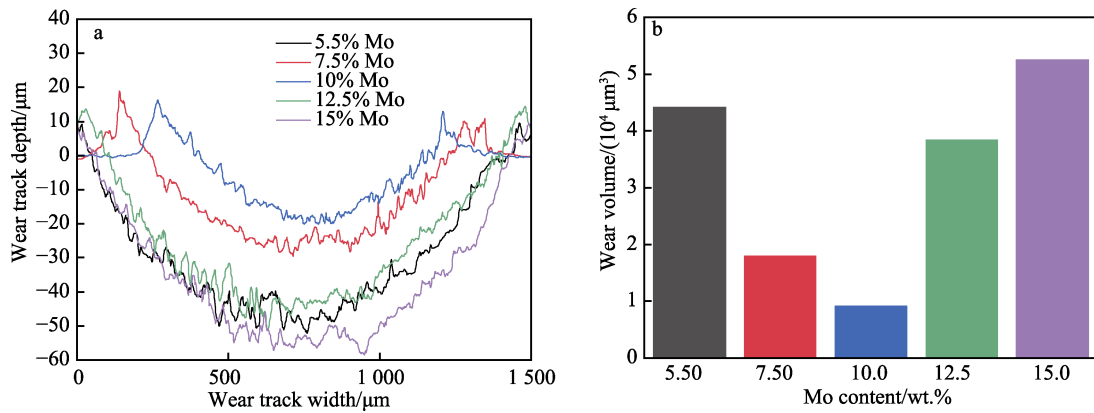


图 6 磨损轨迹二维轮廓 (a) 和磨损量 (b)
Fig.6 Two-dimensional profile of wear trajectory (a) and wear volume (b)

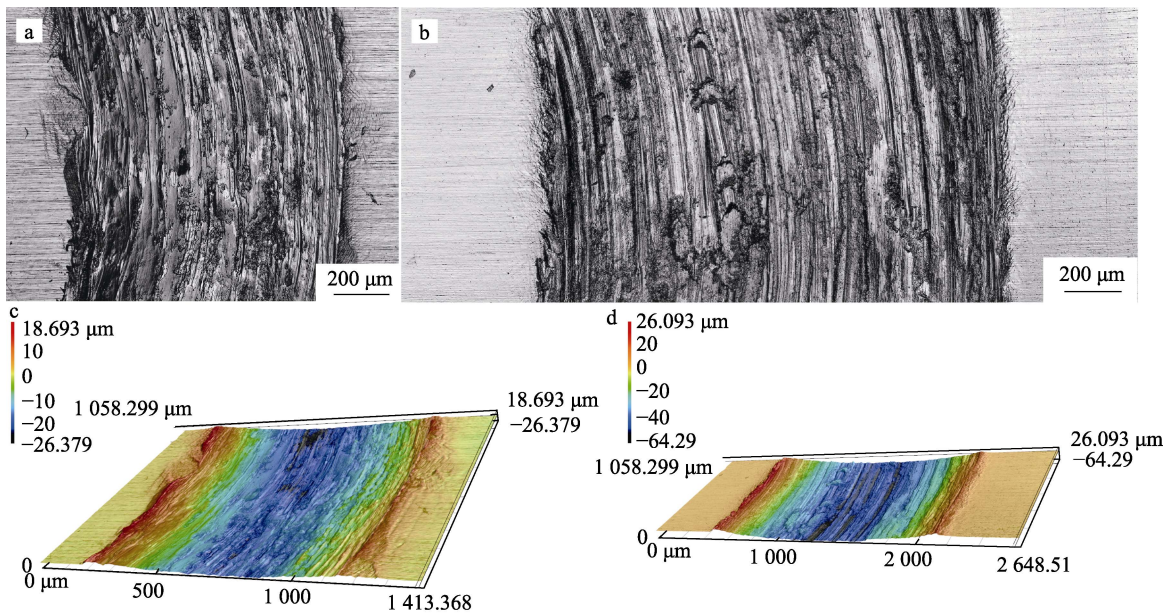


图 7 10%Mo 含量堆焊层 (a, c) 与 15%Mo 含量堆焊层 (b, d) 的磨损面形貌对比图
Fig.7 Comparison of wear surface morphologies of surfacing layers with 10% Mo content (a) (c) and 15% Mo content (b) (d)

出现又深又宽黑色犁沟以及疲劳剥落形成的小块状磨屑附着在表面, 局部出现堆积现象, 说明其韧性较低, 其磨损机理转变为以黏着磨损为主, 磨粒磨损混合作用^[7], 随着时间的推移, 磨损量加剧, 降低了材料的耐磨性。

2.4 耐蚀性分析

在 3.5%NaCl 溶液中进行电化学腐蚀试验时, 溶液中游离的 Cl⁻ 会吸附在堆焊层表面, 导致金属离子与 Cl⁻ 反应, 生成的金属氯化物会溶解在溶液中, 从而破坏堆焊层的氧化膜, 引发点蚀^[16]。Mo 的添加可以增强钴基合金的抗点蚀和缝隙腐蚀能力, 因 Mo 作为强碳化物元素, 易与 C 形成稳定的碳化物, 减少了 Cr 碳化物的数量, 在腐蚀过程中合金表面 Cr 元素发生水解形成稳定的 Cr₂O₃ 钝化膜, 且 Mo 元素会进一步形成 MoO₂ 附着在 Cr₂O₃ 膜表面, 增强 Cr₂O₃ 膜的

稳定性, 有效地阻止 Cl⁻ 进入, 减少点蚀的发生, 从而提高了其耐蚀性^[19-23]。

图 8 动电位极化曲线显示, 堆焊层的阳极极化曲线在前半段均呈现出电流密度缓慢下降的平坦区域, 这表明堆焊层所形成的钝化膜有效地阻碍了腐蚀的进行。当 Mo 含量 (质量分数) 为 5.5% 时, 阳极极化曲线在后半段电流密度突然增加, 后又缓慢下降, 表明原本形成的钝化膜遭到破坏后, 又重新形成钝化膜, 但刚形成的钝化膜未能成功地阻碍进一步腐蚀, 电流密度又在缓慢上升, 腐蚀速率加快。通过塔菲尔外推法对极化曲线参数进行拟合, 计算出不同 Mo 含量下的自腐蚀电位和腐蚀电流密度, 结果见表 5。较高的自腐蚀电位 (E_{corr}) 通常意味着金属发生的阳极溶解反应, 即腐蚀过程会受到抑制, 较低的腐蚀电流密度 (J_{corr}) 则表明金属的腐蚀速率较慢, 耐蚀性能较强^[24]。当 Mo 含量 (质量分数) 为 10% 时, 堆焊层

表现出较高的腐蚀电位 (-0.999 V) 和最低的腐蚀电流密度 ($1.552 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), 表明该堆焊层腐蚀倾向较低且腐蚀速率最慢, 具备优良的耐腐蚀特性。当 Mo 含量 (质量分数) 为 5.5% 和 15% 时, 腐蚀电流密度较高, 分别为 $3.281 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 和 $3.365 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 表明其耐腐蚀性较差。

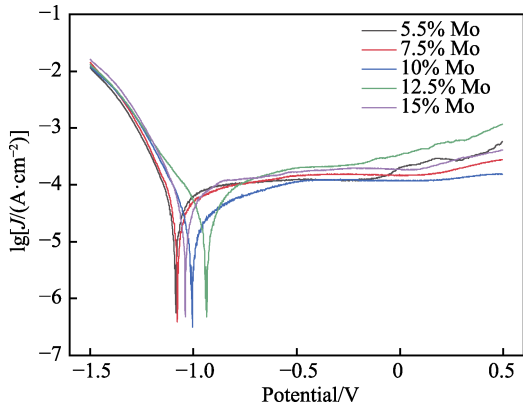


图 8 试样在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线
Fig.8 Potentiodynamic polarization curve of samples in 3.5wt.% NaCl solution

表 5 试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学参数
Tab.5 Electrochemical parameters of samples in 3.5wt.% NaCl solution

Mo content/wt.%	E_{corr}/V	$J_{corr}/(10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
5.5	-1.087	3.281
7.5	-1.073	3.243
10	-0.999	1.552
12.5	-0.937	2.208
15	-1.042	3.365

由于 10%Mo 和 12.5%Mo 含量的堆焊层电化学参数非常接近, 于是通过浸泡腐蚀试验和腐蚀形貌来对比测试优化出最佳的 Mo 含量, 并使用 SEM 和 EDS

分析其腐蚀机制。图 9 为不同 Mo 含量的堆焊层在 36% HCl 溶液中 120 h 后的失重系数 K , 失重系数 K 关系式如式 (1) 所示, 其中, K 为失重系数, M_0 表示试样腐蚀前的质量, M_1 表示腐蚀后的质量。

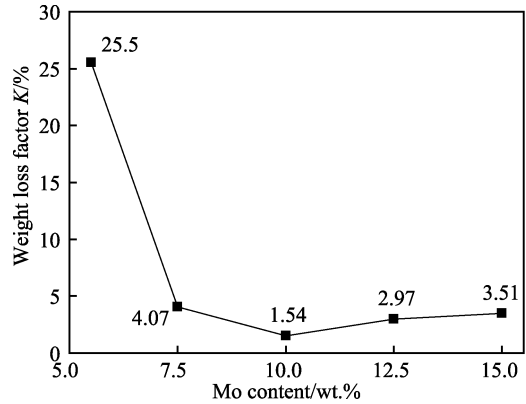


图 9 浸泡腐蚀失重系数 K
Fig.9 Immersion corrosion loss factor K

$$K = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

由图 9 可知, 5.5%Mo 的 Stellite21 堆焊层失重系数高达 25.52%, K 值最高, 表明其耐腐蚀性最差^[25], 适量添加不同质量分数的 Mo 后, K 值呈下降趋势, 当 Mo 含量 (质量分数) 为 10% 时, K 值为 1.54%, 失重系数最小, 与 5.5%Mo 堆焊层相比, 降低了约 93.96%, 耐腐蚀性得到显著提升; 当 Mo 含量 (质量分数) 超过 10% 后, K 值略有上升, 但仍保持较低水平, 都在 5% 以内, 表明耐腐蚀性仍然较好, 这和电化学腐蚀试验结果一致。将腐蚀较为严重的 5.5%Mo 含量和耐蚀性较好的 10%、12.5%Mo 含量的试样, 通过 SEM 观察表面形貌和 EDS 能谱分析元素, 结果如图 10 所示。

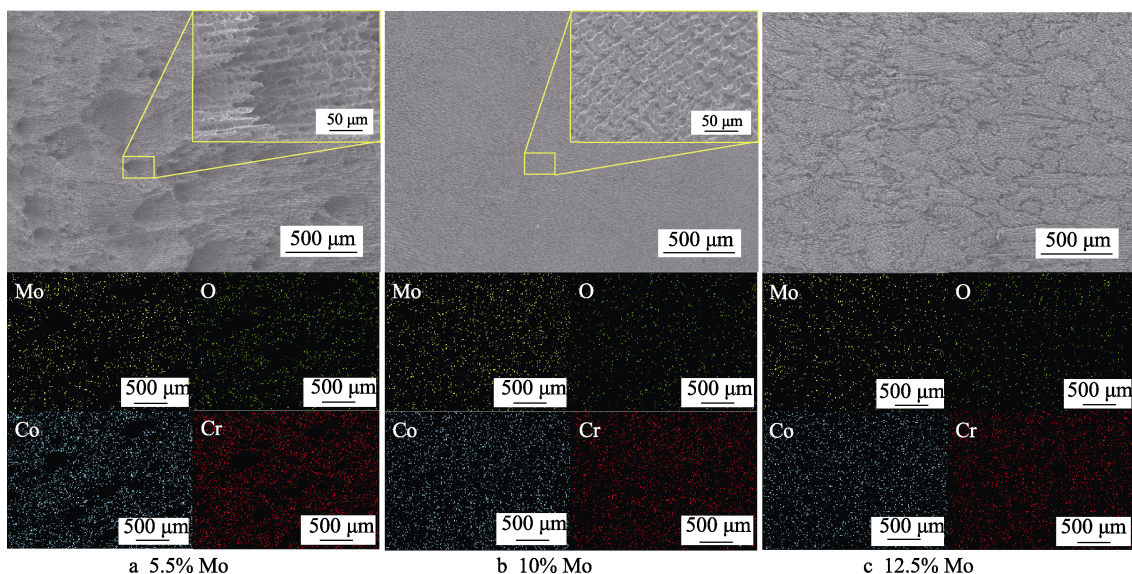


图 10 试样在 36% HCl 溶液中浸泡 120 h 后的腐蚀形貌

Fig.10 Corrosion morphology of sample soaked in 36 wt.% HCl solution for 120 h: a) 5.5% Mo; b) 10% Mo; c) 12.5% Mo

从图 10a 可以明显地看到, 5.5%Mo 含量的堆焊层出现较多且深的点蚀坑, 分布较为密集, 在点蚀坑内未检测到氧元素, 氧元素分布在其周围, 表明钝化膜遭到破坏后, 腐蚀速率加快, 从而会形成更大的点蚀坑, 附着在 Cr_2O_3 膜表面上的 MoO_2 由于含量较低而未能有效提高堆焊层的耐腐蚀性。10%Mo 含量的堆焊层腐蚀界面最为平整, 没有出现明显的腐蚀坑, 如图 10b 所示, 表明适量的 Mo 含量能够有效增强 Cr_2O_3 钝化膜的稳定性, 抑制腐蚀介质的侵蚀, 堆焊层的耐腐蚀性得到显著提高。当 Mo 含量(质量分数)达到 12.5%时, 如图 10c 所示, 腐蚀界面出现杂乱的犁沟, 犁沟集中在枝晶内贫钼区, 点蚀坑较少且较浅, 周围有 Mo 元素富集, 导致原电池效应, 富集 Mo 元素的区域作为阳极加剧了其他区域的腐蚀^[22-27], 所形成的氧化膜也未能有效抑制浓盐酸的侵蚀, 导致堆焊层的耐腐蚀性较差。试验结果表明, 当 Mo 含量(质量分数)为 10%时, Stellite21 堆焊层的耐腐蚀性最佳。

3 结论

1) 在 Stellite21 钴基合金粉末中加入 Mo 粉后, 制备的堆焊层与基体形成良好的冶金结合。随着 Mo 含量的不断增加, 柱状晶和胞状晶逐渐减少, 等轴晶开始增多, 且整体晶粒得到明显细化, 能够有效提高其耐磨性和耐蚀性。

2) Mo 含量的增加提高了堆焊层的显微硬度。当 Mo 质量分数为 15%时, 堆焊层的硬度达到最高(398HV), 约为 5.5%Mo 堆焊层硬度的 1.2 倍。硬度的提升主要归因于晶粒细化和硬质相(如 Co_7Mo_6 、 Mo_2C 等)的形成。

3) 当 Mo 质量分数为 7.5%~10%时, 堆焊层的摩擦系数和磨损量较低, 耐磨性较好。适量的 Mo 含量能够通过晶粒细化和 Mo 氧化物的润滑作用来提高耐磨性, 而过高的 Mo 含量, 虽然堆焊层硬度较高, 但会形成过多的硬脆相, 导致韧性和耐磨性下降。

4) Mo 含量的增加通过形成 MoO_2 , 增强了 Cr_2O_3 钝化膜的稳定性, 显著提高了堆焊层的耐腐蚀性。当 Mo 质量分数为 10%时, 堆焊层的耐腐蚀性最佳, 腐蚀电流密度最低($1.552 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), 失重系数最小(1.54%), 过高的 Mo 含量可能导致局部 Mo 富集, 引发原电池效应, 反而降低耐腐蚀性。

5) 综合考虑应用环境和要求, 在需要同时具备耐磨性和耐腐蚀性, 并承受动态或交变载荷的应用场合, 如三偏心蝶阀等, 选择 10%Mo 的 Stellite21 钴基合金粉末堆焊密封面, 可以显著提升其综合性能, 延长工作使用寿命。

参考文献:

- [1] 马耀东, 李德全, 杨景山. 阀门等离子堆焊工艺研究[J]. 重工与起重技术, 2006(3): 17-19.
- [2] MA Y D, LI D Q, YANG J S. Research on Plasma Surfacing Welding Technology of Valve[J]. Heavy Industry & Lifting Technology, 2006(3): 17-19.
- [3] 单际国, 董祖珏, 徐滨士. 我国堆焊技术的发展及其在基础工业中的应用现状[J]. 中国表面工程, 2002, 15(4): 19-22.
- [4] SHAN J G, DONG Z J, XU B S. Development of Surfacing Technology and Status of Its Application in Basic Industries[J]. China Surface Engineering, 2002, 15(4): 19-22.
- [5] 崔陆军, 张猛, 曹衍龙, 等. 面向泵阀的钴基合金激光熔覆层组织与性能特征[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 333-340.
- [6] CUI L J, ZHANG M, CAO Y L, et al. Microstructure and Properties of Cobalt Alloy Laser Cladding Layer for Pump Valve[J]. Surface Technology, 2019, 48(11): 333-340.
- [7] 黄智泉, 贺定勇, 刘仁培, 等. 堆焊技术发展及应用综述[J]. 电焊机, 2023, 53(4): 56-62.
- [8] HUANG Z Q, HE D Y, LIU R P, et al. Overview of Development and Application of Built-up Welding Technology[J]. Electric Welding Machine, 2023, 53(4): 56-62.
- [9] 周云方. 钴基合金等离子粉末堆焊层的组织及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016: 2-3.
- [10] ZHOU Y F. Study on Microstructure and Properties of Cobalt-Based Alloy Plasma Powder Surfacing Layer[D]. Jinan: Shandong University, 2016: 2-3.
- [11] 于诗晴. 不同温度下 Stellite6 与 Stellite21 堆焊层组织与性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022: 2-3.
- [12] YU S Q. Study on Microstructure and Properties of Stellite6 and Stellite21 Surfacing Layers at Different Temperatures[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2022: 2-3.
- [13] 曹钰莹. 钴基复合粉末等离子堆焊层组织与性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2017: 75-76.
- [14] CAO Y Y. Study on Microstructure and Properties of Cobalt-Based Composite Powder Plasma Surfacing Layer[D]. Jinan: Shandong University, 2017: 75-76.
- [15] MALAYOGLU U, NEVILLE A. Mo and W as Alloying Elements in Co-Based Alloys: Their Effects on Erosion-Corrosion Resistance[J]. Wear, 2005, 259(1/2/3/4/5/6): 219-229.
- [16] SHIN J C, DOH J M, YOON J K, et al. Effect of Molybdenum on the Microstructure and Wear Resistance of Cobalt-Base Stellite Hardfacing Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166(2/3): 117-126.
- [17] ALI DILAWARY S A, MOTALLEBZADEH A, AFZAL M, et al. Laser Surface Melting of 10wt.% Mo Alloyed Hardfacing Stellite 12 Plasma Transferred Arc Deposits: Structural Evolution and High Temperature Wear Performance[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 101: 404-412.

- [11] 薛承感. 17-4PH 表面熔覆低碳钴基合金的抗汽蚀机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020: 91-92.
XUE C G. Study on Anti-Cavitation Mechanism of Low Carbon Cobalt-Based Alloy Cladding on 17-4PH Surface[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020: 91-92.
- [12] HUANG P, LIU R, WU X J, et al. Effects of Molybdenum Content and Heat Treatment on Mechanical and Tribological Properties of a Low-Carbon Stellite® Alloy[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2007, 129(4): 523-529.
- [13] 吴国龙, 任方成, 姚建华, 等. 半导体激光熔覆新型 Co 基合金耐擦伤性机制[J]. *中国激光*, 2017, 44(6): 602006.
WU G L, REN F C, YAO J H, et al. Abrasion Resistance Mechanism of New Co-Based Alloy by Diode Laser Cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(6): 602006.
- [14] CHEN J, YAO Z, YAO J H, et al. State-of-Art Review on Ultrasonic Vibration-Assisted Laser Cladding[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(12): 36-46.
- [15] 张乾坤, 唐俊, 肖逸锋, 等. Mo 含量对 FeCoCrNiMo_x 高熵合金等离子喷焊层组织与性能的影响[J]. *表面技术*, 2022, 51(11): 279-286.
ZHANG Q K, TANG J, XIAO Y F, et al. Effect of Mo Content on the Microstructure and Properties of High-Entropy Alloy Coatings Produced by Plasma Transferred Arc Welding[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(11): 279-286.
- [16] 章浩, 师文庆, 贾东贺, 等. Mo 含量对激光熔覆铁基涂层组织和性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2024, 53(24): 116-120.
ZHANG H, SHI W Q, JIA D H, et al. Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Laser Clad Fe-Based Coatings[J]. *Hot Working Technology*, 2024, 53(24): 116-120.
- [17] 皮自强, 杜开平, 郑兆然, 等. 钼含量对铁基激光熔覆层组织和性能的影响[J]. *热喷涂技术*, 2021, 13(1): 85-90.
PI Z Q, DU K P, ZHENG Z R, et al. Effect of Mo Content on the Structure and Properties of Fe-Based Laser Cladding Layers[J]. *Thermal Spray Technology*, 2021, 13(1): 85-90.
- [18] CUI G J, HAN W P, ZHANG W C, et al. Friction and Wear Performance of Laser Clad Mo Modified Stellite 12 Matrix Coatings at Elevated Temperature[J]. *Tribology International*, 2024, 196: 109738.
- [19] WANG K M, CHANG B H, CHEN J S, et al. Effect of Molybdenum on the Microstructures and Properties of Stainless Steel Coatings by Laser Cladding[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(10): 1065.
- [20] HENDERSON J D, LI X J, SHOESMITH D W, et al. Molybdenum Surface Enrichment and Release during Transpassive Dissolution of Ni-Based Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2019, 147: 32-40.
- [21] WANG W R, WANG J Q, SUN Z H, et al. Effect of Mo and Aging Temperature on Corrosion Behavior of (CoCrFeNi)_{100-x} Mo_x High-Entropy Alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 812: 152139.
- [22] 魏琳, 王志军, 吴庆峰, 等. Mo 元素及热处理对 Ni₂CrFeMo_x 高熵合金在 NaCl 溶液中耐蚀性能的影响[J]. *金属学报*, 2019, 55(7): 840-848.
WEI L, WANG Z J, WU Q F, et al. Effect of Mo Element and Heat Treatment on Corrosion Resistance of Ni₂CrFeMo_x High-Entropy Alloy in NaCl Solution [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 55(7): 840-848.
- [23] 彭波, 王智春, 张瑜彤, 等. Mo 含量对镍基合金熔覆层高温腐蚀特性的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2025, 33(1): 64-71.
PENG B, WANG Z C, ZHANG Y T, et al. Effect of Mo Content on High-Temperature Corrosion Resistance of Ni-Based Alloy Cladding Layer[J]. *Materials Science and Technology*, 2025, 33(1): 64-71.
- [24] ZHOU S F, XU Y B, LIAO B Q, et al. Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of WC Reinforced Fe-Based Amorphous Composite Coatings by Laser Cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 103: 8-16.
- [25] 邢安军. SiC 增强钴基合金等离子堆焊层组织与性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2018: 40-45.
XING A J. Study on Microstructure and Properties of SiC Reinforced Cobalt-Based Alloy Plasma Surfacing Layer[D]. Jinan: Shandong University, 2018: 40-45.
- [26] 董刚, 尤涵潇, 毛凯军, 等. Si 含量对激光熔覆 316L 工艺及腐蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2024, 53(3): 179-190.
DONG G, YOU H X, MAO K J, et al. Effect of Si Element Content on the Manufacturing Process and Corrosion Performance of Laser Clad 316L[J]. *Surface Technology*, 2024, 53(3): 179-190.
- [27] 杨佳伟, 牛伟, 孙荣禄, 等. Mo 含量对激光熔覆 CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. *表面技术*, 2024, 53(3): 170-178.
YANG J W, NIU W, SUN R L, et al. Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiW_{0.6}Mo_x High Entropy Alloy Coating[J]. *Surface Technology*, 2024, 53(3): 170-178.