

含 La_2O_3 奥氏体不锈钢堆焊合金层晶粒细化 机制及其耐腐蚀、磨损性能的影响

王子荣¹, 郭铮¹, 马玉华¹, 李少峰¹, 焦小勇^{1,2}, 任学军³, 杨庆祥²

(1.鄂尔多斯市特种设备检验所, 内蒙古 鄂尔多斯 017000;

2.燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;

3.School of Engineering, Liverpool John Moores University, Liverpool L3 3AF, UK)

摘要: **目的** 通过在超低碳 Cr19Ni10 不锈钢堆焊合金中加入稀土氧化物 La_2O_3 , 细化其微观组织, 获得力学性能、耐腐蚀性能和耐磨性能等综合性能优良的堆焊合金层。**方法** 采用添加 La_2O_3 的超低碳 Cr19Ni10 不锈钢焊条制备了四种不锈钢堆焊合金。采用 X 射线荧光光谱、红外碳硫分析仪和 X 射线衍射分析仪, 对堆焊合金层的元素组成和相组成进行了测定。采用金相显微镜和晶粒度统计软件, 对堆焊合金层的微观组织形貌进行观察, 并对晶粒度进行了统计分析。采用显微维氏硬度计和纳米压痕仪对堆焊合金层的硬度和杨氏模量进行了测定。采用电化学工作站和 CSM 摩擦磨损试验机对堆焊合金层的耐腐蚀性能和耐磨性能进行了评价, 并且采用白光共聚焦显微镜对磨损后的磨痕形貌和尺寸进行了观察和测定。采用二维晶格错配度理论, 对 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}$ 界面间的晶格错配关系进行了计算。**结果** 在堆焊合金层中加入 La_2O_3 , 随着 La_2O_3 加入量的增加, 堆焊合金层奥氏体晶粒细化越明显。当 La_2O_3 的添加量由 0% 增加至 1.5% 时, 奥氏体晶粒平均面积由 $400 \mu\text{m}^2$ 减少为 $210 \mu\text{m}^2$ 。堆焊合金层加入 La_2O_3 , 可以明显提高其力学性能、耐腐蚀性能和耐磨性能。当 La_2O_3 的添加量由 0% 增加至 1.0% 时, 堆焊合金层的微观硬度由 180HV 增加到 225HV, 宏观硬度由 125HBS 增加到 150HBS, 杨氏模量由 186 GPa 左右增加到 217 GPa, 腐蚀电位由 -0.4 V 增加到 -0.25 V , 磨痕深度由 $50 \mu\text{m}$ 减小到 $10 \mu\text{m}$ 。 $\text{La}_2\text{O}_3(001)$ 面和 $\gamma\text{-Fe}(110)$ 面的二维晶格错配度为 8.7% ($<12\%$), 说明 La_2O_3 可以作为 $\gamma\text{-Fe}$ 的中等有效异质形核基底, 从而细化了堆焊合金层中的奥氏体晶粒。**结论** La_2O_3 可以有效地细化奥氏体晶粒, 改善堆焊合金层的力学性能, 提高其耐腐蚀和耐磨性能。但是, La_2O_3 加入量存在一个最佳值, 当 La_2O_3 的加入量为 1.0% 时, 堆焊合金层的综合性能最好。

关键词: La_2O_3 ; 奥氏体; 晶粒细化; 耐腐蚀性能; 耐磨性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0274-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.032

收稿日期: 2020-03-22; 修订日期: 2020-11-06

Received: 2020-03-22; Revised: 2020-11-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51471148); 内蒙古自治区质量技术监督技术机构科技计划项目 (2018NMKJ12)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51471148), Inner Mongolia Autonomous Region Quality and Technology Supervision Technical Institutions Science and Technology Plan Project (2018NMKJ12)

作者简介: 王子荣 (1967—), 男, 正高级工程师, 主要研究方向为特种设备检验。

Biography: WANG Zi-rong (1967—), Male, Senior engineer, Research focus: inspection of special equipment.

通讯作者: 杨庆祥 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为堆焊与表面再制造。

Corresponding author: YANG Qing-xiang (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: hardfacing and surface remanufacturing engineering.

引文格式: 王子荣, 郭铮, 马玉华, 等. 含 La_2O_3 奥氏体不锈钢堆焊合金层晶粒细化机制及其耐腐蚀、磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 274-281.

WANG Zi-rong, GUO Zheng, MA Yu-hua, et al. Grain refining mechanism of austenite stainless steel hardfacing layer with La_2O_3 as well as effect on its corrosion and wear resistance[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 274-281.

Grain Refining Mechanism of Austenite Stainless Steel Hardfacing Layer with La₂O₃ as well as Effect on Its Corrosion and Wear Resistance

WANG Zi-rong¹, GUO Zheng¹, MA Yu-hua¹, LI Shao-feng¹,
JIAO Xiao-yong^{1,2}, REN Xue-jun³, YANG Qing-xiang²

(1. Erdos Inspection and Verification Institution of Special Equipment, Erdos 017000, China;

2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

3. School of Engineering, Liverpool John Moores University, Liverpool L3 3AF, UK)

ABSTRACT: The work aims to obtain the hardfacing alloy with excellent overall performance including mechanical property, corrosion resistance, wear resistance, etc., by adding rare earth oxide La₂O₃ into ultra-low carbon Cr19Ni10 stainless steel hardfacing alloy to refine the microstructure. Four kinds of stainless steel hardfacing alloys were prepared with ultra-low carbon Cr19Ni10 stainless steel electrode containing rare earth oxide La₂O₃. The elements and phase composition of hardfacing alloy layers were measured by X-ray fluorescence spectrum, infrared carbon-sulfur analyzer and X-ray diffraction analyzer. The microstructure and grain size of hardfacing alloy layers were observed and analyzed by metallographic microscope and grain size statistical software. The hardness and Young's modulus were measured systematically by microvickers hardness tester and nano-indentation instrument. The corrosion resistance and wear resistance were investigated by electrochemical workstation and CSM friction wear tester, and the corresponding morphology as well as the size of wear marks was observed and measured by white light confocal microscope. The lattice mismatch relationships between La₂O₃/γ-Fe interface were calculated by Bramfitt two-dimensional lattice mismatch theory. When La₂O₃ additives were added into the hardfacing alloy layer, with the increase of La₂O₃ addition, the austenite grain in the hardfacing alloy layer was significantly refined. When the addition of La₂O₃ increases from 0wt% to 1.5wt%, the average austenite grain area was decreased from 400 μm² to 210 μm². The mechanical properties, corrosion resistance and wear resistance of La₂O₃ added hardfacing alloy layers were obviously improved. When the addition of La₂O₃ increases from 0wt% to 1.0wt%, the microhardness of hardfacing alloys increased from 180HV to 225HV and macroscopic hardness increased from 125HBS to 150HBS. Young's modulus increased from about 186 GPa to 217 GPa. The corrosion potential increased from -0.4 V to -0.25 V. The abrasion depth was reduced from 50 μm to 10 μm. The 2D lattice mismatch between La₂O₃(001) and γ-Fe(110) was 8.7% (<12%), which indicated that La₂O₃ could act as a medium effective heterogeneous nucleated substrate of γ-Fe. Therefore, austenite grains in hardfacing alloy layers could be refined. La₂O₃ can effectively refine austenite grains, improve the mechanical properties of hardfacing alloys, and enhance their corrosion and wear resistance. Moreover, there is an optimal value of La₂O₃ addition, and the best comprehensive performance can be obtained when the La₂O₃ addition is 1.0wt%.

KEY WORDS: La₂O₃; austenite; grain refinement; corrosion resistance; wear resistance

奥氏体不锈钢为面心立方晶格金属材料,具有优异的耐腐蚀性、良好的高温蠕变性能和低温冲击性能等优点,被广泛用于制造燃气轮机、核电设备、锅炉、压力容器等设备^[1-4]。近年来,人们希望在普通钢板制备的构件表面堆焊一层奥氏体不锈钢,使其表面具有一定的耐腐蚀性能和耐磨性能,且其价格远远低于由不锈钢整体制备的构件^[5]。然而,在堆焊快速冷却过程中,由于经历高温热循环,奥氏体不锈钢堆焊合金层的奥氏体晶粒较为粗大,甚至在构件表面产生裂纹,从而降低了奥氏体不锈钢堆焊合金层构件的服役寿命^[6-7]。因此,细化奥氏体晶粒,并保证奥氏体不锈钢堆焊合金层的耐腐蚀性能和耐磨性能,是保证具有奥氏体不锈钢堆焊合金层构件广泛应用的关键问题。

目前,对如何细化奥氏体晶粒,提高不锈钢的力学性能和耐腐蚀性已经进行了许多研究^[8-10]。Cruz 等人^[11]研究了合金元素 B 对 FeCrMnSiB 不锈钢抗空

性能的影响,结果表明合金元素 B 的掺入会细化组织,降低最大侵蚀速率,从而使显微硬度增加。Hu 等人^[12]通过对 18Cr8Ni 奥氏体不锈钢进行冷变形和退火处理,来研究晶粒细化对室温或高温磨损性能的影响,结果表明细晶奥氏体在高温下具有优异的耐磨性。Prabhakaran 等人^[13]对 AISI 304 奥氏体不锈钢试样进行了低能量激光无涂层冲击喷丸(LSPwC)试验,研究表明 LSPwC 后,试样发生了马氏体转变和晶粒细化,不仅减小了残余应力,而且增加了平均硬度。然而,研究表明上述方法虽然可以细化奥氏体晶粒,提高不锈钢的力学性能,但是耐腐蚀性能略有降低。

稀土元素及其氧化物在合金中具有变质作用^[14]、细化作用^[15]和合金化作用^[16],对改善合金力学性能,提高耐磨性和耐腐蚀性能具有显著的影响^[17-20]。Zou 等人^[21]研究了稀土 Yb 对 ADC12 铝合金微观组织和耐腐蚀性能的影响,结果表明 Yb 的加入使组织明显

细化, Al_3Yb 的形成抑制了腐蚀活性, 降低了腐蚀速率, 从而使耐腐蚀性能增强。Gou 等人^[22]研究了稀土氧化物 (La_2O_3) 纳米添加剂对铁基堆焊合金在三种不同环境下 (酸性、近中性和碱性溶液) 腐蚀行为的影响, 结果表明, 纳米添加剂使合金的腐蚀电位发生转移, 从而提高了其耐腐蚀性。Xiang 等人^[23]研究了 CeO_2 对 Zn-Ni 合金涂层耐蚀性的影响, 结果表明, CeO_2 添加剂不仅能有效提高涂层的微观硬度, 还能改善其耐蚀性。因此, 利用稀土氧化物细化奥氏体不锈钢微观组织, 改善其力学性能和耐腐蚀性能, 是非常有效的方法^[24-26]。但是, 针对稀土氧化物细化奥氏体晶粒对超低碳 Cr19Ni10 不锈钢堆焊合金层力学性能、耐腐蚀性和耐磨性影响的相关报道很少。

本文选取典型稀土氧化物 La_2O_3 , 研究了 La_2O_3 对超低碳 Cr19Ni10 奥氏体不锈钢堆焊合金层微观组织、力学性能、耐腐蚀性和耐磨损性能的影响, 拟为超低碳 Cr19Ni10 奥氏体不锈钢表面堆焊技术的广泛应用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

以传统超低碳 Cr19Ni10 不锈钢成分为基础, 设计了不同 La_2O_3 加入量的超低碳 Cr19Ni10 不锈钢焊条, 焊条设计成分如表 1 所示。其中, No.1 为不添加 La_2O_3 的超低碳 Cr19Ni10 不锈钢焊条, No.2、No.3 和 No.4 分别为 La_2O_3 加入量为 0.5%、1.0% 和 1.5% 的超低碳 Cr19Ni10 不锈钢焊条。

表 1 四种超低碳 Cr19Ni10 不锈钢焊条设计成分

Tab.1 Design composition of four ultra-low carbon Cr19Ni10 stainless steel electrodes

No.	C	Cr	Ni	Mn	Co	La_2O_3	Fe
1	0.02	19.00	10.00	0.80	0.20	0.00	Bal.
2	0.02	19.00	10.00	0.80	0.20	0.50	Bal.
3	0.02	19.00	10.00	0.80	0.20	1.00	Bal.
4	0.02	19.00	10.00	0.80	0.20	1.50	Bal.

1.2 试验方法

采用手工电弧焊 (瑞凌 WSE-250 焊机) 制备四种超低碳 Cr19Ni10 不锈钢堆焊合金层, 基体为 Q235 钢, 直流正接电流为 180 A 左右。

采用 Advant/p-381X 射线荧光光谱仪和金义博 CS-8800 型红外硫碳分析仪对堆焊合金层的成分进行测定。采用 D/max-2500/PC X 射线衍射仪对堆焊合金层的相组成进行测定, 2θ 角范围为 $20^\circ \sim 120^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。在金相试验前, 先采用 150、400、600、800、1000、1200、1500、2000 目的 SiC 砂纸对试样进行细磨, 然后抛光出镜面。采用 Glyceregia 腐蚀剂

($\text{HCl} : \text{甘油} : \text{HNO}_3 = 3 : 2 : 1$) 显示堆焊合金的微观组织结构。采用 Axiovert 200 MAT 型金相显微镜进行金相组织观察, 并拍摄所需倍数的金相照片。

采用 FM-ARS 9000 型显微硬度计 (载荷 100 g) 对试样进行硬度测量, 在堆焊试样纵截面找到堆焊合金层的表面位置, 由堆焊合金层到基体, 以 0.5 mm 间隔垂直分布 15 个测试点, 对每一点的硬度进行测量, 每个试样测三条线的数据, 然后算出平均值。采用 THBS-3000MDX 全自动布氏硬度计对堆焊试样表面的宏观硬度进行测量, 钢球直径 10 mm, 加载 1000 kg, 试验力保持时间为 10~15 s。采用 Anton Paar NHT³ 纳米压痕系统对堆焊合金层的力学性能进行测定, 载荷为 10 mN, 保载时间 10 s。

采用 CHI660E 型电化学工作站对四组堆焊合金试样在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性能进行测试, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。测试前将试样浸泡于电解液中 30 min, 以稳定开路电位 (OCP)。采用 CSM tribometer 摩擦磨损试验机进行腐蚀后的摩擦磨损试验, 载荷 8 N, 往复频率 5 Hz, 摩擦磨损总长度设置为 1500 m。摩擦磨损试样需要按照金相试样的标准进行细磨并精抛出面, 然后进行电化学腐蚀制成腐蚀磨损用试样。采用 Anton Paar Conscan 白光共聚焦显微镜对磨损形貌进行微米尺度三维成像, 并对磨痕尺寸进行定量表征。

2 结果与分析

2.1 堆焊合金层成分与物相组成

堆焊合金层实际化学成分如表 2 所示。No.1 为不添加 La_2O_3 的堆焊合金层, No.2、No.3 和 No.4 分别为 La_2O_3 加入量为 0.5%、1.0% 和 1.5% 的堆焊合金层。由表 2 可知, 堆焊合金层中没有检测出稀土元素 La 的存在。其原因可能是加入的 La_2O_3 一部分作为异质形核核心存在于堆焊合金层中, 而大部分 La_2O_3 在堆焊熔池中可以起到净化作用, 与其他杂质元素 (如 O、S、Al 等) 发生化学反应, 形成夹杂物, 上浮于焊渣中排出。此外, 堆焊合金层中出现的合金元素 Al 来源于焊条药皮成分中作为脱氧剂的铝粉。可以看出, 随着 La_2O_3 添加量的增加, 堆焊合金层中 Al 含量明显降低。

表 2 四种超低碳 Cr19Ni10 不锈钢堆焊合金层的实际测试成分

Tab.2 Tested compositions of four ultra-low carbon Cr19Ni10 stainless steel hardfacing layers

No.	C	Cr	Ni	Mn	Co	Al	Fe
1	0.02	17.40	9.45	0.68	0.21	1.73	Bal.
2	0.02	18.40	9.30	0.57	0.19	1.13	Bal.
3	0.02	18.30	9.85	0.59	0.18	0.82	Bal.
4	0.02	17.60	9.10	0.56	0.19	0.76	Bal.

图 1 为四种堆焊合金层的 XRD 曲线。通过对峰位的标定可知, 未加入 La₂O₃ 的堆焊合金层 (No.1) 的主要相为 γ -Fe, 而加入 La₂O₃ 的 No.2、No.3 和 No.4 堆焊合金层的主要相也是 γ -Fe。但是, 当 La₂O₃ 加入量为 0.15% 时, 出现了少量 α -Fe 的衍射峰, 主要表现在 2θ 为 116° 附近的高角度晶面(400)处的峰强明显增加。堆焊合金中出现 α -Fe 的衍射峰可能是由于在堆焊冷却过程中, 奥氏体中析出了少量的铁素体组织。同时, 在 2θ 为 43° 和 89.8° 附近的 γ -Fe 峰强度明显增

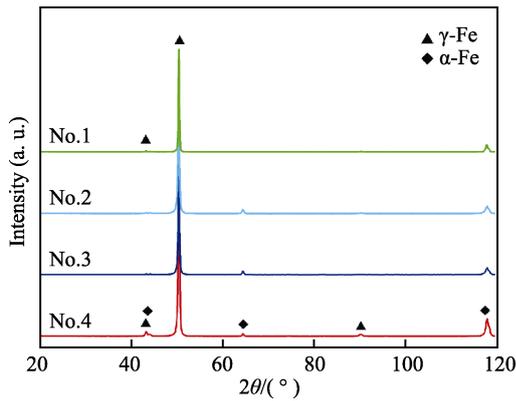


图 1 四种堆焊合金层的 X 射线衍射曲线
Fig.1 XRD curves of four hardfacing alloy layers

强, 并且所有 γ -Fe 的峰位都向高角度方向有轻微的偏移, 这可能与稀土 La 原子在 γ -Fe 中有微量的固溶, 导致一定程度的晶格畸变有关。

2.2 显微组织与晶粒度统计

图 2 为四种堆焊合金层的金相图片和晶粒度统计结果。其中, 图 2a 为没有添加 La₂O₃ 的 No.1 堆焊合金层微观组织。图 2b—d 为加入 La₂O₃ 的 No.2、No.3 和 No.4 堆焊合金层的微观组织。可以看出, La₂O₃ 加入堆焊合金层后, 微观组织明显细化。随着 La₂O₃ 加入量的增加, 奥氏体晶粒的细化程度也增加。图 2e 是采用 image-pro plus 软件获得的四种堆焊合金层的晶粒度统计结果, 纵坐标为晶粒面积, 以此来统计奥氏体晶粒的尺寸变化。在图 2e 中, 四种堆焊合金层的奥氏体晶粒平均面积分别为 400、270、220、210 μm^2 左右。可以明显看出, La₂O₃ 加入量为 1.0% 时, 堆焊合金层的奥氏体晶粒已经明显细化(220 μm^2)。进一步添加 1.5% La₂O₃, 堆焊合金层的奥氏体晶粒可以进一步细化(210 μm^2), 但细化效果不明显。稀土氧化物对堆焊组织的细化作用与文献[27-28]研究报道的结果相似, 尤其是当过量的 La₂O₃ 加入到堆焊合金时, 其晶粒尺寸没有进一步减小。

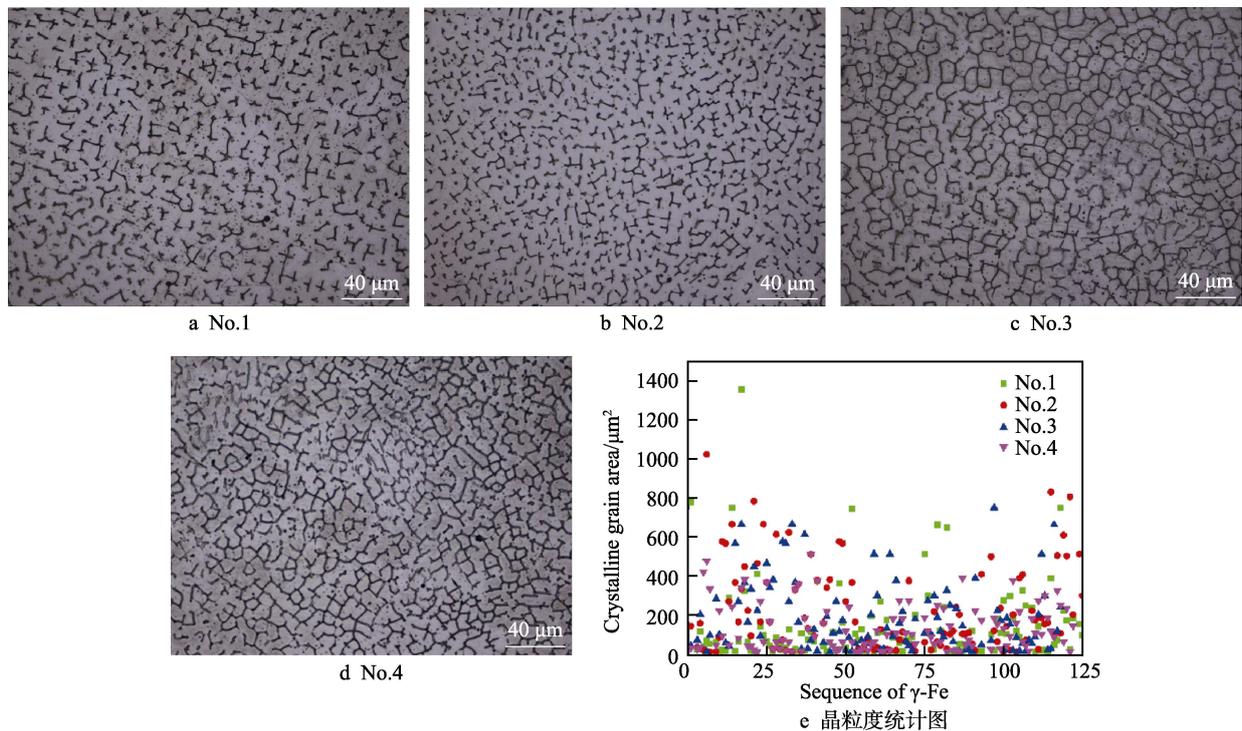


图 2 四种堆焊合金层的金相照片和晶粒度统计图
Fig.2 Metallographic images and grain size statistics of four hardfacing alloy layers: e) grain size statistic image

2.3 力学性能测试

图 3 为四种堆焊合金层的侧面显微维氏硬度和表面布氏硬度。在图 3a 中, 未添加稀土氧化物 La₂O₃ 的 No.1 堆焊合金层的显微维氏硬度从堆焊表面到基

体方向, 呈现先升高后下降的趋势。堆焊合金层的维氏硬度约为 180HV, 在堆焊合金层与基体的熔合区附近, 显微维氏硬度达到峰值。在图 3b 中, 添加 La₂O₃ 的 No.2 堆焊合金层显微维氏硬度升高到 210HV 左右, 表明 La₂O₃ 在细化了堆焊合金层的奥氏体晶粒后,

使其硬度获得了一定程度的提高。在图 3c 中, No.3 堆焊合金层的显微维氏硬度升高到 225HV 左右, 表明 La_2O_3 加入量的增加, 使堆焊合金层的硬度进一步提升。但是在图 3d 中, No.4 堆焊合金层的显微维氏硬度只有 200HV 左右。图 3e 给出了四种堆焊合金层的布氏硬度, 发现也呈现出同样的规律, 即堆焊合金层的布氏硬度随着 La_2O_3 加入量的增加, 由 125HBS 增加到 150HBS, 然后下降。由此可见, 堆焊合金层中加入 La_2O_3 可以提高其硬度, 且存在最佳加入量, 加入过多的 La_2O_3 反而会使堆焊合金层的硬度降低。这与文献[27]研究结果一致。其原因可能是当堆焊合

金层中加入过多 La_2O_3 时, La_2O_3 会与杂质元素反应, 形成过多夹杂物。而堆焊过程中冷却速度较快, 夹杂物来不及从堆焊熔池中排出, 从而引起硬度下降。

同时, 还可以看出, 四种堆焊合金层的熔合区附近硬度明显升高。这可能是因为熔合区是基体 Q235 钢和 Cr19Ni10 奥氏体不锈钢熔化后形成的一个混合区域。与 Cr19Ni10 奥氏体不锈钢相比较, 该区域 C 含量较高; 与 Q235 钢相比较, 该区域 Cr、Ni 含量明显增加。另外, 熔合区与基体紧密结合, 在室温冷基板上散热速度较大, 使熔合区迅速冷却, 成为过冷组织, 甚至可能出现马氏体, 从而使该区域的硬度明显升高。

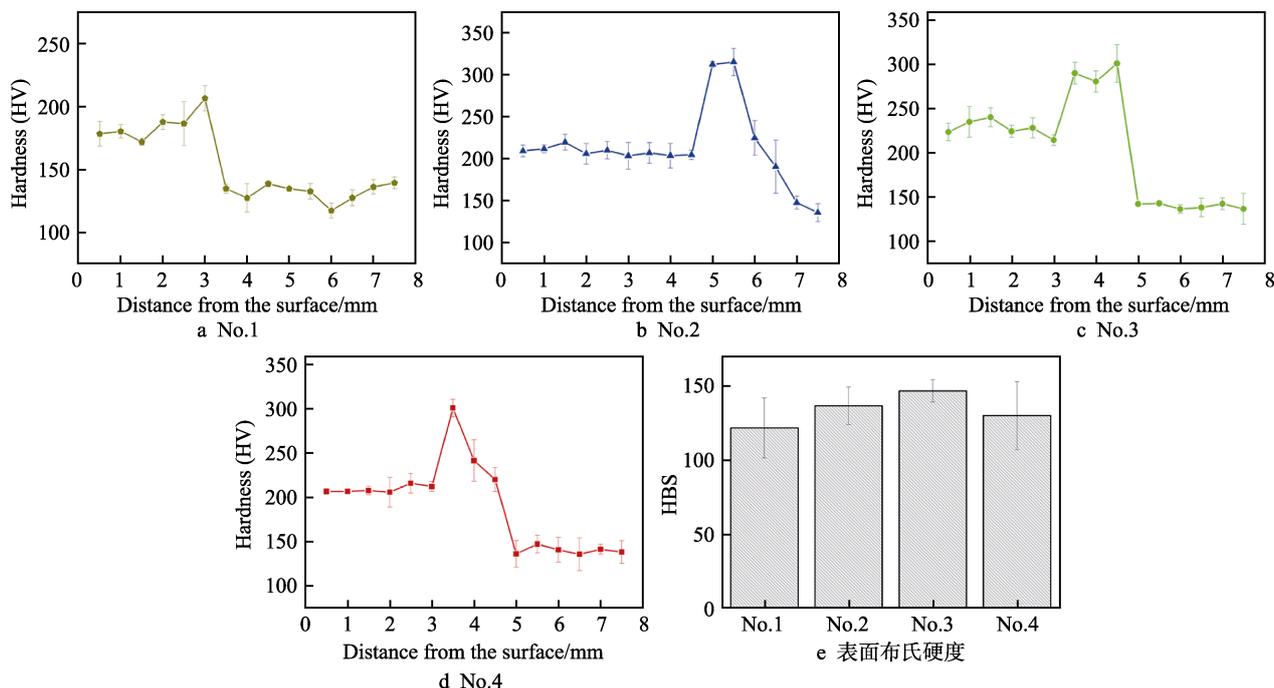


图 3 四种堆焊合金层的侧面显微维氏硬度和表面布氏硬度

Fig.3 Lateral micro vickers hardness and surface brinell hardness of four hardfacing layers: e) surface brinell hardness histogram

表 3 为通过纳米压痕实验测得的四种不锈钢堆焊合金层的杨氏模量和接触维氏硬度。由表 3 可知, 未加入 La_2O_3 堆焊合金层的杨氏模量为 186.210 GPa, 压头接触硬度为 173.634HV。添加 La_2O_3 的 No.2 堆焊合金层的杨氏模量提高到 216.512 GPa, 接触硬度提高到 213.634HV。但是, 当 La_2O_3 加入量继续增加至 1.0%时, No.3 堆焊合金层的杨氏模量和接触硬度变化不大。当 La_2O_3 加入量进一步增加至 1.5%, No.4

堆焊合金层的杨氏模量和接触硬度反而出现下降趋势。由此可见, 加入 La_2O_3 可以提高堆焊合金层的力学性能, 且其加入量也存在一个最佳值。过量的 La_2O_3 会使堆焊合金层组织中含夹杂物增多, 导致其力学性能下降。

2.4 耐腐蚀性能测试

图 4 为四种堆焊合金层的 Tafel 曲线。未加入 La_2O_3 的 No.1 堆焊合金层的电极电势约为 -0.4 V。加入 La_2O_3 的 No.2 堆焊合金层的电极电势明显地向正方向移动至 -0.35 V 左右, 表明堆焊合金层的耐腐蚀能力有一定的改善。No.3 堆焊合金层的电极电势向正方向大幅度移动至 -0.25 V 左右, 表明堆焊合金层的耐腐蚀能力进一步提高。No.4 堆焊合金层的电极电势向正方向移动程度更大, 为 -0.22 V 左右。与 No.1 堆焊合金层的腐蚀电流密度 ($1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$) 相比较, No.2、No.3 堆焊合金层的腐蚀电流密度降低至 $3.2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 。与文献[22]得到的结果一致。表明

表 3 四种堆焊合金层的纳米压痕实验结果

Tab.3 Nanoindentation experiment results of four hardfacing alloy layers

Sample	Young's modulus E/GPa	Contact hardness HVIT (Vickers)
No.1	186.210	173.634
No.2	216.512	213.296
No.3	217.626	219.341
No.4	216.694	205.198

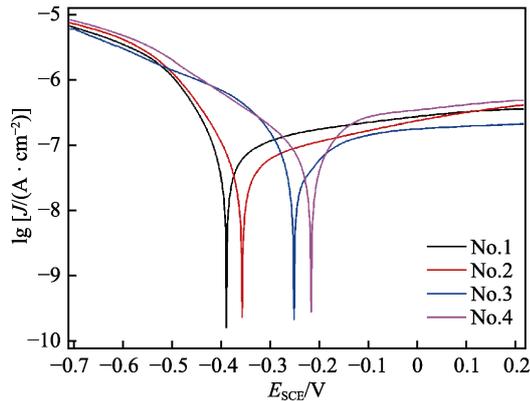


图 4 四种堆焊合金层的 Tafel 曲线
Fig.4 Tafel curves of four hardfacing alloy layers

加入 La₂O₃ 可以使堆焊合金层的腐蚀电位发生位移, 从而提高其耐腐蚀性能。一般认为^[11-12], 采用常规方法细化晶粒, 会增加合金中的面缺陷, 降低合金的耐腐蚀性能。但是, 在合金中添加稀土氧化物, 不仅可以细化晶粒, 还能够与杂质元素 O、S、Al 等生成夹杂物, 进入焊渣中排出, 净化合金中的微观组织。正是 La₂O₃ 对堆焊合金层的净化作用, 从而提高了其耐腐蚀性能^[29-30]。但是, 添加过量的稀土氧化物会使堆焊合金层的耐腐蚀性降低^[29]。与 No.3 堆焊合金相比, No.4 堆焊合金层的腐蚀电流密度也变得更大, 表明 No.4 堆焊合金层一旦发生腐蚀时的腐蚀速率会明显大于 No.3 堆焊合金层的腐蚀速率。其原因可能是因为腐蚀电位对氯离子的吸附有影响。所以, 不锈钢堆焊合金层表面钝化膜的溶解速率随络合物离子

的减少而降低。然而, 随着 La₂O₃ 加入量的不断增加, 堆焊合金层的腐蚀电位降低, 氯离子和金属离子形成可溶性络合物, 腐蚀再次加剧。因此, 加入适量的 La₂O₃ 有利于提高不锈钢堆焊合金层的耐腐蚀性, 加入过量的 La₂O₃ 反而会加速腐蚀过程。

2.5 耐磨性能测试

图 5 为通过白光共聚焦系统测得的四种堆焊合金层腐蚀后的摩擦磨损截面深度曲线和 3D 形貌图, 磨损深度截面图中的三条曲线为三次测试结果。在图 5a 中, No.1 堆焊合金层的磨痕深度大约 50 μm, 宽度约 0.9 mm。在图 5b 中, No.2 堆焊合金层耐磨性能得到一定程度的改善, 磨痕深度降到约 40 μm, 宽度降到约 0.8 mm。在图 5c 中, No.3 堆焊合金层耐磨性能进一步提高, 磨痕深度降到约 10 μm, 宽度降到约 0.5 mm。在图 5d 中, No.4 堆焊合金层耐磨性能虽然也有提高, 磨痕深度降到约 30 μm, 宽度降到约 0.7 mm, 但是与 No.3 堆焊合金层相比, 耐磨性能有一定程度的下降。对比四种堆焊合金层腐蚀后的 3D 磨损形貌可知, La₂O₃ 的加入可以明显改善堆焊合金层的耐磨性, 磨损磨屑量明显减少, 并且磨痕深度、宽度减少, 表明加入 La₂O₃ 使堆焊合金层微观组织细化后, 其磨损量有一定程度的减少, 但是过量 La₂O₃ 的加入反而使磨痕深度和磨损量增加。因此, 加入适量的 La₂O₃ 可以改善堆焊合金层的耐磨性能, 但是过量的 La₂O₃ 会使微观组织中含稀土杂质增多^[27], 且堆焊合金层硬度降低, 最终导致堆焊合金层的耐磨性不增反降。

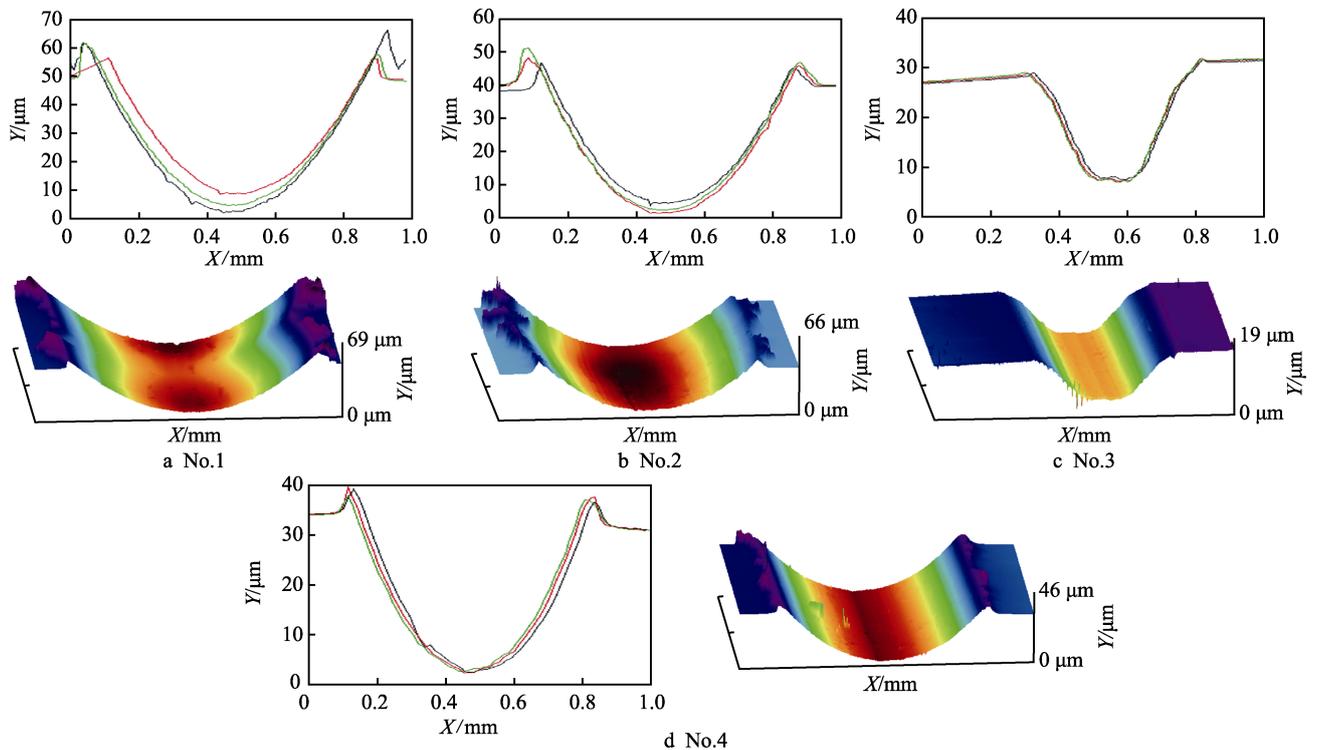


图 5 四种堆焊合金层腐蚀后的摩擦磨损截面深度曲线和 3D 形貌图
Fig.5 Wear depth curves and 3D morphology images of four hardfacing alloy layers after corrosion

3 La₂O₃ 细化奥氏体晶粒机理

上述实验结果表明, 在超低碳 Cr19Ni10 不锈钢堆焊合金层中加入 La₂O₃, 可以细化奥氏体晶粒。奥氏体是碳在 γ -Fe 中形成的固溶体。在堆焊凝固过程中, 如果 La₂O₃ 能够成为在液相中析出的 γ -Fe (奥氏体) 的异质形核基底, 那么奥氏体形核核心晶胚就能依附于 La₂O₃ 的特定晶面形成, 从而细化奥氏体晶粒。

根据 Bramfitt 二维晶格错配度理论^[31], 基底相和形核相之间的错配度计算公式为:

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]_s}^i \cos \theta - d_{[uvw]_n}^i|}{d_{[uvw]_n}^i} / 3 \times 100\% \quad (1)$$

式中, $(hkl)_s$ 为基底的低指数晶面, $(hkl)_n$ 为形核相的低指数晶面, $[uvw]_s$ 是晶面 $(hkl)_s$ 上的一个低指数方向, $[uvw]_n$ 是晶面 $(hkl)_n$ 上的一个低指数方向, $d_{[uvw]_s}$ 是沿 $[uvw]_s$ 方向的原子间距, $d_{[uvw]_n}$ 是沿 $[uvw]_n$ 方向的原子间距, θ 是 $[uvw]_s$ 与 $[uvw]_n$ 方向的夹角。

该理论指出, 当基底相和形核相的二维晶格错配度小于 6% 时, 说明基底相对形核相能够起到非常有效的异质形核作用; 当错配度在 6%~12% 时, 说明基底相对形核相起到中等有效的异质形核作用; 而错配度大于 12% 时, 说明基底相不能作为形核相的异质形核核心。

3.1 γ -Fe 和 La₂O₃ 晶体结构

图 6 为 γ -Fe 和 La₂O₃ 的晶体结构, 其中图 6a 为 γ -Fe 的晶体结构, 其晶格常数为 $a=b=c=0.3446$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ^[32]。图 6b 为 La₂O₃ 的晶体结构, 其晶格常数为 $a=b=0.3943$ nm, $c=0.6167$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ ^[33]。

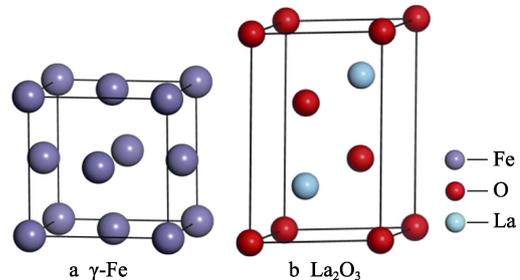


图 6 γ -Fe 和 La₂O₃ 的晶体结构
Fig.6 Crystal structures of γ -Fe and La₂O₃

3.2 错配度计算

选取 γ -Fe 和 La₂O₃ 三组低指数面, 即 γ -Fe(110)/La₂O₃(100)、 γ -Fe(100)/La₂O₃(001)和 γ -Fe(110)/La₂O₃(001), 对它们的二维晶格错配度进行了计算, 结果如表 4 所示。可以看到 La₂O₃(001)面和 γ -Fe(110)面的错配度最小, 为 8.7% (<12%), 说明 La₂O₃ 可以作为 γ -Fe 的中等有效异质形核基底, 从而细化堆焊合金层中的奥氏体晶粒。

表 4 γ -Fe 和 La₂O₃ 之间的晶格错配度
Tab.4 Lattice mismatch between γ -Fe and La₂O₃

Matching face	γ -Fe(110)/La ₂ O ₃ (100)			γ -Fe(100)/La ₂ O ₃ (001)			γ -Fe(110)/La ₂ O ₃ (001)					
	$[uvw]_{La_2O_3}$	$[uvw]_{\gamma-Fe}$	$\theta/^\circ$	$d(La_2O_3)/nm$	$d(\gamma-Fe)/nm$	$\delta/\%$	$[uvw]_{La_2O_3}$	$[uvw]_{\gamma-Fe}$	$\theta/^\circ$	$d(La_2O_3)/nm$	$d(\gamma-Fe)/nm$	$\delta/\%$
$[uvw]_{La_2O_3}$	[010]	[001]	0	0.394	0.487	14.3	[010]	[001]	0	0.394	0.487	14.3
$[uvw]_{\gamma-Fe}$	[010]	[011]	2.67	0.617	0.689	14.3	[010]	[011]	2.67	0.617	0.689	14.3
$\theta/^\circ$	0	0	2.67	15	15	20.2	0	0	2.67	15	15	20.2
$d(La_2O_3)/nm$	0.394	0.617	0.732	0.394	0.394	20.2	0.394	0.683	0.395	0.683	0.789	8.7
$d(\gamma-Fe)/nm$	0.487	0.689	0.844	0.345	0.345	20.2	0.488	0.487	0.689	0.844	8.7	8.7
$\delta/\%$	14.3	14.3	14.3	20.2	20.2	20.2	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7

4 结论

1) La₂O₃ 可以细化堆焊合金层中的奥氏体晶粒。其加入量从 0% 增加至 0.5% 时, 奥氏体晶粒平均面积由 400 μm^2 减少为 270 μm^2 左右; 进一步增加 La₂O₃ 的加入量至 1.0% 和 1.5%, 奥氏体晶粒平均面积进一步减少至 220~210 μm^2 左右。

2) La₂O₃ 可以提高堆焊合金层的硬度和弹性模量。当 La₂O₃ 的加入量从 0% 增加至 1.0% 时, 堆焊合金的显微维氏硬度由 180HV 左右增加到 225HV; 宏观硬度由 125HBS 左右增加到 150HBS; 杨氏模量由 186 GPa 增加到 217 GPa。

3) La₂O₃ 可以改善堆焊合金层的耐腐蚀性能。当

La₂O₃ 的加入量为 1.0% 时, 堆焊合金的腐蚀电位由 -0.4 V 增加到 -0.25 V, 腐蚀电流密度由 1.0×10^{-9} A/cm² 降低至 3.2×10^{-10} A/cm²。

4) La₂O₃ 可以提高堆焊合金层的耐磨性。当 La₂O₃ 的加入量为 1.0% 时, 堆焊合金腐蚀后的摩擦磨损磨痕截面深度由 50 μm 减小到 10 μm 。

5) La₂O₃(001)面与 γ -Fe(110)面的晶格错配度为 8.7% (<12%), 说明 La₂O₃ 对 γ -Fe 起到中等有效的异质形核作用, 从而细化了堆焊合金层中的奥氏体晶粒。

参考文献:

[1] GUO D, KWOK T, CHAN I. Strengthened forced con-

- vection—A novel method for improving the pitting corrosion resistance of friction-surfaced stainless steel coating[J]. *Materials & design*, 2019, 182: 108037.
- [2] YIN F, CHENG G J, XU R, et al. Ultrastrong nanocrystalline stainless steel and its Hall-Petch relationship in the nanoscale[J]. *Scripta materialia*, 2018, 155: 26-31.
- [3] KUMAGAI M, MYUNG S T, KUWATA S, et al. Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(12): 4205-4212.
- [4] LV Jin-long, LUO Hong-yun, LIANG Tong-xiang, et al. The effects of grain refinement and deformation on corrosion resistance of passive film formed on the surface of 304 stainless steels[J]. *Materials research bulletin*, 2015, 70: 896-907.
- [5] LI Jun, YANG Yi-xun, REN Yi-bin, et al. Effect of cold deformation on corrosion fatigue behavior of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel for coronary stent application[J]. *Journal of materials science & technology*, 2018, 34(4): 660-665.
- [6] LI Bai-chun, ZHU Hong-mei, QIU Chang-jun, et al. Laser cladding and in-situ nitriding of martensitic stainless steel coating with striking performance[J]. *Materials letters*, 2020, 259: 126829.
- [7] SADEGHI Behnam, SHARIFI Hassan, RAFIEI Mahdi, et al. Effect of post weld heat treatment on residual stress and mechanical properties of GTAW: The case of joining A537CL1 pressure vessel steel and A321 austenitic stainless steel[J]. *Engineering failure analysis*, 2018, 94: 396-406.
- [8] URA-BIŃCZYK E, KRAWCZYŃSKA A, SITEK R, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of hydrostatically extruded 316 LVM stainless steel after low-temperature plasma nitriding[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 375: 565-572.
- [9] MOALLEMIN M, KERMANPUR A, NAJAFIZADEH A, et al. Formation of nano/ultrafine grain structure in a 201 stainless steel through the repetitive martensite thermomechanical treatment[J]. *Materials letters*, 2012, 89: 22-24.
- [10] LV Jin-long, LUO Hong-yun. Comparison of corrosion behavior between coarse grained and nano/ultrafine grained 304 stainless steel by EWF, XPS and EIS[J]. *Journal of nuclear materials*, 2014, 452(1-3): 469-473.
- [11] CRUZ J R, HENKE S L, PUKASIEWICZ A G M, et al. The effect of boron on cavitation resistance of FeCrMnSiB austenitic stainless steels[J]. *Wear*, 2019, 436-437: 203041.
- [12] HU C Y, WAN X L, WU K M, et al. On the impacts of grain refinement and strain-induced deformation on three-body abrasive wear responses of 18Cr-8Ni austenitic stainless steel[J]. *Wear*, 2020, 446-447: 203181.
- [13] PRABHAKARAN S, KULKARNI A, VASANTH G. Laser shock peening without coating induced residual stress distribution, wettability characteristics and enhanced pitting corrosion resistance of austenitic stainless steel[J]. *Applied surface science*, 2018, 428: 17-30.
- [14] MEDVEDEV A E, MURASHKIN M Y, ENIKEEV N A, et al. Enhancement of mechanical and electrical properties of Al-RE alloys by optimizing rare-earth concentration and thermo-mechanical treatment[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 745: 696-704.
- [15] FARMER J M, BOATNER L A, CHAKOUMAKOS B C, et al. Cheminform abstract: Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates[J]. *Cheminform*, 2016, 47(5): 253-265.
- [16] WANG Cheng-lei, GAO Yuan, ZENG Zhi-chao, et al. Effect of rare-earth on friction and wear properties of laser cladding Ni-based coatings on 6063Al[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 727: 278-285.
- [17] DING Lin, HU Sheng-sun. Effect of nano- CeO_2 on microstructure and wear resistance of Co-based coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 276: 565-572.
- [18] SHARMA P, DWIVEDI K, JAIN K. Effect of La_2O_3 addition on the microstructure, hardness and abrasive wear behavior of flame sprayed Ni based coatings[J]. *Wear*, 2009, 267(5-8): 853-859.
- [19] XU Chong-hai, HUANG Chuan-zhen, AI Xing. Toughening and strengthening of advanced ceramics with rare earth additives[J]. *Ceramics international*, 2006, 32(4): 423-429.
- [20] ZHANG Hui, ZOU Yong, ZOU Zeng-da, et al. Effects of CeO_2 on microstructure and corrosion resistance of TiC-VC reinforced Fe-based laser cladding layers[J]. *Journal of rare earths*, 2014, 32(11): 1095-1100.
- [21] ZOU Yong-cheng, YAN Hong, YU Bao-biao, et al. Effect of rare earth Yb on microstructure and corrosion resistance of ADC12 aluminum alloy[J]. *Intermetallics*, 2019, 110: 106487.
- [22] GOU Jun-feng, WANG You, LI Xue-wei, et al. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5wt.% NaCl solutions[J]. *Applied surface science*, 2018, 431: 143-151.
- [23] XIANG Teng-fei, ZHANG Man-xin, LI Cheng, et al. CeO_2 modified SiO_2 acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 736: 62-70.
- [24] XU Pei-quan, TANG Xin-hua, YAO Shun, et al. Effect of Y_2O_3 addition on microstructure of Ni-based alloy Y_2O_3 /substrate laser clad[J]. *Journal of materials processing technology*, 2008, 208(1-3): 549-555.
- [25] WANG K L, ZHANG Q B, SUN M L, et al. Effect of laser surface cladding of ceria on the wear and corrosion of nickel-based alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 1997, 96(2-3): 267-271.
- [26] ZHAO G M, WANG K L. Effect of La_2O_3 on corrosion resistance of laser clad ferrite-based alloy coatings[J]. *Corrosion science*, 2006, 48(2): 273-284.