

机械合金化粉末激光熔化沉积制备 Fe-Cr-Mn-N 奥氏体不锈钢厚熔覆涂层的性能

高帅龙¹, 孙德福¹, 谷臻¹, 孙崇峰¹, 席生岐¹, 彭文山², 苏成明³, 王春昌³

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

(3. 陕西天元智能再制造股份有限公司, 陕西 西安 710200)

摘要: 采用机械合金化法制备了 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 合金粉末, 研究其机械合金化过程, 并对机械合金化的机制进行探讨。将机械合金化得到的非球形固溶体粉末用于激光熔化沉积 (LMD) 技术制造奥氏体不锈钢厚熔覆涂层, 解决了 LMD 仅适用球形粉末的局限性。研究表明, 棒磨 4 h 时粉末就可以完全合金化, 并且随着棒磨时间增加, 衍射峰逐渐宽化, 衍射强度逐渐降低。粉末颗粒形貌也逐渐类球形化。机械合金化粉末通过 LMD 技术得到的奥氏体不锈钢厚熔覆涂层具有较好的耐蚀性, 其物相结构是 bcc+fcc 的双相结构, 同时在打印过程中有 Cr₂N 生成, 维氏硬度最高, 达到 4563 MPa。

关键词: 耐蚀性; 机械合金化; 激光熔化沉积

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0321-06

激光熔化沉积(laser melting deposition, LMD)是激光快速凝固和快速成型技术相结合的一种先进的材料加工成形技术, 与传统的成形工艺相比, 具有加工周期短、设计灵活、成形件尺寸精度高、绿色环保等一系列特点^[1,2], 而且 LMD 可以更方便实现不同材料的混合加工与制造梯度材料, 还可对损伤零件实现快速修复, 成形组织均匀, 具有良好的力学性能, 可实现定向组织的制造。目前, 这种金属激光成形技术受到世界各国的重视和积极研究推进^[3-7]。该技术是依据三维模型数据将材料连接制作成物体的过程, 与减材制造不同, 它通常是逐层累加的过程^[8]。LMD 技术广泛应用于医疗器械、造船、汽车和航空航天等高精尖领域中形状复杂、价格昂贵的零件制造^[9-11]。

目前 LMD 增材制造技术都是采用球形粉末来完成增材制造过程, 高品质的球形合金粉末常通过雾化法制备获得, 且成本昂贵, 成为制约其广泛应用的瓶颈^[12,13]。LMD 打印个性化本质与定制化特征决定了将来对合金粉末的要求是小批量、多种类和高质量, 雾化法这类通过大批量制备粉末来降低成本的道路将受到很大程度的限制。机械合金化(MA)是一种利用高能棒磨实现混合金属粉末机械合金化的技术。MA 作用下, 粉末颗粒受挤压碰撞变形、断裂、冷焊, 加强原子间相互扩散, 形成合金化粉末。机械合金化工

艺被应用于更多新材料的制备, 如纳米材料、金属间化合物、过饱和固溶体、复合材料、准晶、非晶态合金等^[14]。其成本比雾化法低, 工艺相对简单。同时, 采用机械合金化法还能获得晶粒细小、成分均匀的组织, 为廉价材料进行 LMD 增材制造提供了一个新的思路。

不锈钢具有良好的力学性能, 抗氧化性, 并且可以百分百回收利用, 故其在航空航天、汽车化工、生物医学、民用生活等很多领域都有大量应用^[15], 传统不锈钢为了满足耐腐蚀性能和力学性能的综合要求, 往往加入镍、铬、锰、钼等合金元素, 然而中国镍资源重度短缺, 镍的价格持续走高^[16], 因此, 研究无镍或低镍的不锈钢成为行业研究的热点。这就要求寻找价格低同时作用又与镍相当甚至更优的元素来代替, 以降低成本来满足市场庞大的不锈钢消费需求以及各行业对于不锈钢综合性能的严苛要求。

本课题采用机械合金化制备 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 不锈钢的合金粉末, 研究粉末的合金化过程, 其次通过 LMD 技术探究用机械合金化粉末制备 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 不锈钢厚涂层的耐腐蚀性能。氮是一种廉价的元素, 占空气总量的 80%, 用氮代替不锈钢中昂贵的金属元素镍, 可以大大降低成本, 节约资源, 并且氮可以提高不锈钢的耐腐蚀性能, 同时可以有效抑制晶界处杂

收稿日期: 2021-01-24

基金项目: 海洋腐蚀与防护重点实验室开放研究基金(6142901180402)

作者简介: 高帅龙, 男, 1995年生, 硕士, 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049, E-mail: 1689973220@qq.com

质元素偏聚，大大改善不锈钢的耐晶间腐蚀能力^[17]。铬在不锈钢中的主要作用是提高耐蚀性，锰可以稳定奥氏体结构。同时添加铬和锰可以提高氮在不锈钢中的溶解度。用廉价原材料制备不锈钢厚涂层为机械合金化粉末进行激光熔化沉积技术的研究提供一定的理论基础和实验数据。

1 实验

本实验原材料选用 Fe 粉(纯度 99.9%)、Cr 粉(纯度 99.9%)和 Mn 粉(纯度 99.8%)，粒度均 $\leq 74 \mu\text{m}$ (200 目)。机械合金化在课题组自制的高能卧式振动棒磨机上进行，按摩尔分数 $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}$ 配比，每次称取预合金粉末 150 g，棒料质量比为 60:1，棒磨转速 200 r/s，棒磨时间分别为 4、8、12 h，对棒磨罐抽气并充入 N_2 作为保护气体和氮源，对不同时间棒磨处理的粉末进行 X 射线衍射分析和扫描电镜分析。将得到的合金化粉末进行充分干燥，干燥条件为真空下 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 6 h。用分样筛去除不均匀的颗粒，放入同轴送粉器进行激光打印，激光功率为 1000 W，送粉速率 40 mm/s，搭接率 40%。采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, PANalytical B.V., Holland)分析打印涂层的相结构，使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Supra 55, Carl Zeiss, Germany)分析其晶内和晶界处的元素分布以及观察试样涂层的微观组织形貌。使用显微硬度计(MH 50, Shanghai Everyone Precision Instruments Co., Ltd, China)测量硬度，加载载荷为 2.96 N，荷载时间为 15 s，本实验将样品浸泡在模拟海水 ($3.5\%\text{NaCl}$) 溶液中来测量其耐腐蚀性能，采用了扫描速度为 2 mV/s 的电化学工作站测绘其电化学极化曲线。

2 结果与分析

2.1 不同棒磨时间的 $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ 粉末表征

图 1 是 $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ 粉末在 60:1 棒料比下不同棒磨时间的 X 射线衍射图谱。可以看出，棒磨时间为 2 h 时，还有少量 Mn 元素未固溶；在棒磨时间为 4 h 时，粉末已经形成了单一的 bcc 结构。随着棒磨时间延长，粉末的相结构未发生改变，衍射峰逐渐宽化，衍射强度逐渐减弱。这是因为在棒磨过程中，粉未经过不断的碰撞挤压，从而产生反复变形，断裂和冷焊，使得晶格畸变严重所致。

图 2 是不同棒磨时间的 $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ 粉末的 SEM 照片。随着棒磨时间延长，粉末颗粒尺寸逐渐减小，并且粉末的形貌由最开始的片层状逐渐变成类球形状。粉末的流动性也随棒磨时间的增加逐渐变好。这也为机械合金化得到的固溶体粉末用于 LMD 制造技

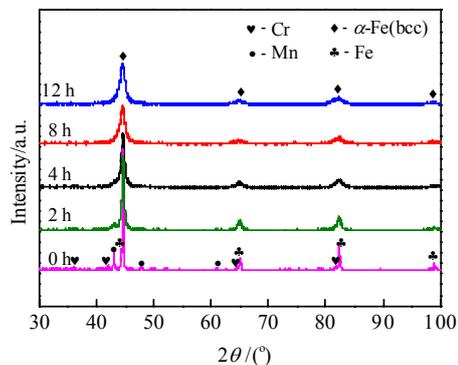


图 1 不同棒磨时间的 $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ 粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ powders with different rod grinding time

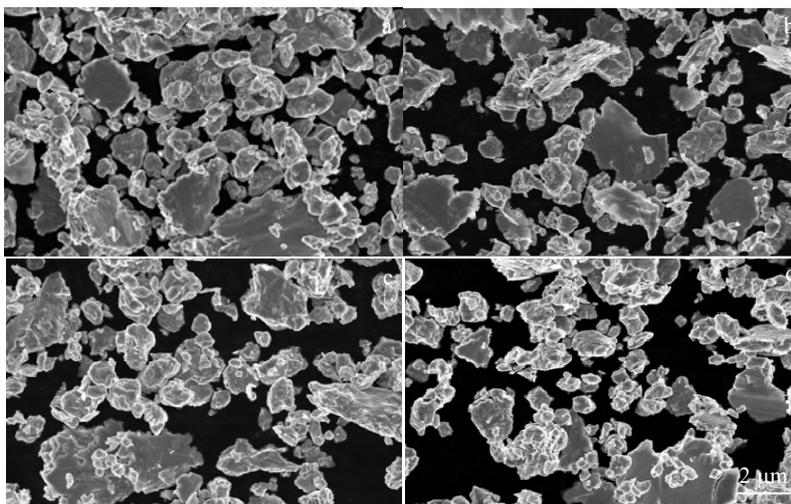


图 2 不同棒磨时间的 $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ 粉末的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of $\text{Fe}_{76}\text{Cr}_{12}\text{Mn}_{12}\text{N}$ powders with different rod grinding time: (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 8 h, and (d) 12 h

术提供了有利的条件。

2.2 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的 XRD 分析

图3是不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的 XRD 图谱。可以看出有 3 种物相存在, 除了 fcc 结构外, 有部分 bcc 相还未完全转变为 fcc, 这可能是随着棒磨时间延长, 晶格畸变严重, 粉末部分非晶化所致。除此之外还有新的 Cr₂N 相产生, 其衍射峰强度较低, 说明含量较少。这是因为未完全固溶到 Fe 晶格中的 N 原子与 Cr 结合生成了 Cr₂N。

2.3 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 熔覆涂层的微观组织分析

图4是不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的 SEM 照片与 N 元素的 EDS 面扫描, 表1为 N 元素能谱分析结果。通过未机械合金化的粉末制备的熔覆涂层为柱状晶, 如图4a所示。图4b~4d是不同棒磨时间合金化粉末得到的熔覆涂层, 其组织为等轴晶且沿着晶界均有白色析出物产生。通过 EDS 面扫描分析(图4e~4h)与表1结果发现, 随着机械合金化的时间延长, N 元素含量逐渐减少, 且在 8 h 达到最低值, 之后 N 元素含量又继续增加。从图4中 N 元素的能谱分析结果可知, 析出物为富含 N 元素的颗粒, 结合 XRD 图谱(图

3)可知析出相为 Cr₂N。

图5是棒磨 12 h 的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的 SEM 照片与 EDS 面扫描, 表2是图5a不同区域能谱分析结果, 结合图5和表2可以看出, Cr 元素主要分布在晶界处, 如图中箭头所示, 2号区域和3号区域分布 N 元素较多, 1号区域 N 元素分布较少, 从 XRD 图谱分析可知, Cr₂N 主要分布在晶界处。

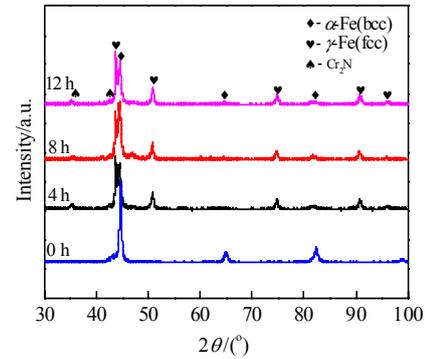


图3 不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N powder cladding coatings with different rod grinding time

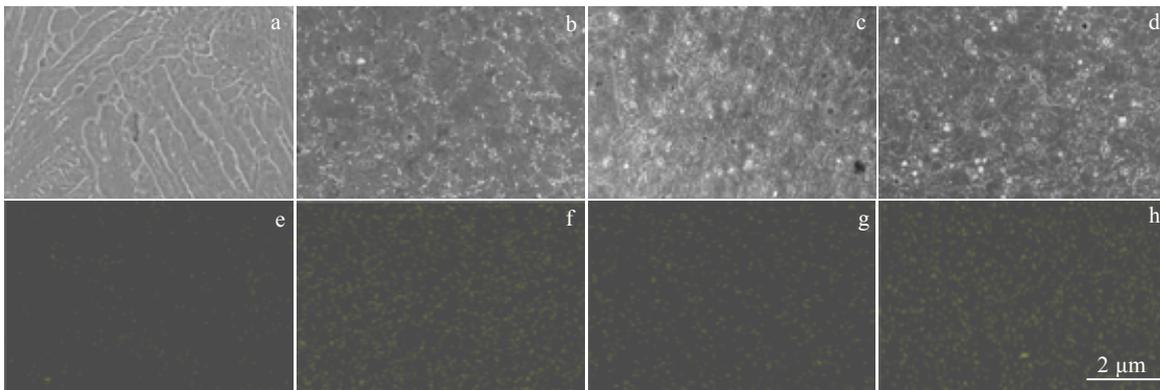


图4 不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层 SEM 照片与 N 元素 EDS 面扫描

Fig.4 SEM images (a~d) and N element EDS mappings (e~h) of Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N powder cladding coatings with different rod grinding time: (a, e) 0 h, (b, f) 4 h, (c, g) 8 h, and (d, h) 12 h

表1 不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层 N 元素能谱分析结果

Table 1 Energy spectrum analysis results of N element in Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N powder cladding coatings with different rod grinding time

Rod grinding time/h	N content, ω/%
0	0.09
4	0.43
8	0.17
12	0.54

2.4 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 熔覆涂层的硬度, 致密度及耐腐蚀性能

表3是不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的硬度与致密度分析结果。从表3中可以看出, 硬度值随合金粉末棒磨时间的增长而增加, 棒磨 12 h 的粉末得到的涂层硬度最大, 达到 4563 MPa。这主要是因为随着棒磨时间增加, 合金粉末的残余应力增大, 晶格畸变严重导致固溶强化。而不同棒磨时间得到的 3D 打印块材致密度也逐渐增加, 但相差不大, 最高达到了 97.5%。

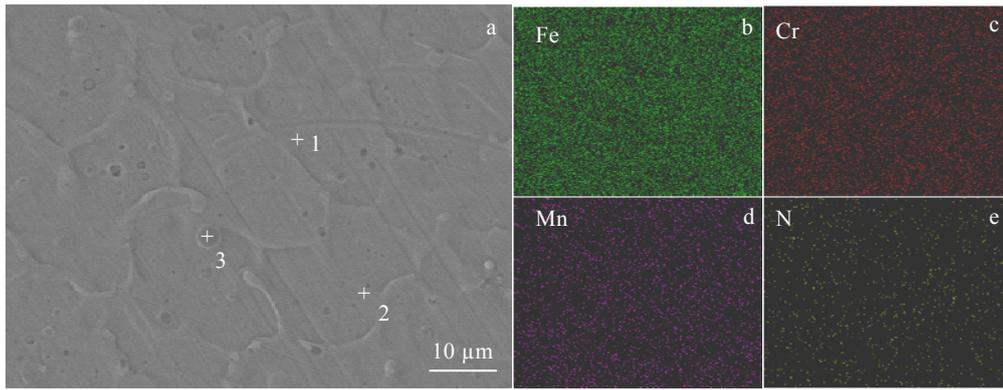


图 5 棒磨 12 h 的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层 SEM 照片和 EDS 面扫描

Fig.5 SEM image (a) and EDS mappings of Fe (b), Cr (c), Mn (d) and N (e) element of Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N powder cladding coating with rod grinding for 12 h

表 2 图 5a 中各区域的能谱分析结果

Table 2 Energy spectrum analysis results of each region marked in Fig.5a (ω/%)

Region	Fe	Cr	Mn	N
1	70.33	20.19	9.33	0.15
2	71.24	14.89	13.59	0.28
3	54.34	26.67	18.58	0.41

表 3 不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 粉末熔覆涂层的硬度与致密度

Table 3 Vickers hardness and relative density of Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N powder cladding coatings with different rod grinding time

Rod grinding time/h	Vickers hardness/MPa	Relative density/%
0	3118	95.6
4	3349	96.3
8	3986	97.1
12	4563	97.5

因为随着棒磨时间的增加，机械合金化粉末的尺寸逐渐减小，流动性更好，打印过程中较小尺寸粉末颗粒优先液化，快速凝固形成致密表面。

为研究涂层的抗腐蚀能力，本研究分析了不同棒磨时间下涂层的潜在动态极化趋势。一般情况下，材料的自腐蚀电位是衡量反应热力学倾向的指标，而其自腐蚀电流密度则表征了该反应的动力学趋势。若涂层的自腐蚀电位越高，电流密度越小，则该涂层的耐腐蚀性能就越好^[18,19]。图 6a 展示了不同棒磨时间的涂层在高频段的 Nyquist 曲线，图中容抗环的曲率半径越大，则样品的耐腐蚀性能就越好。图 6b 显示了不同棒磨时间的涂层的电化学极化曲线。

从图中可以看出，棒磨 8 h 的涂层 Nyquist 半圆曲率半径最大，自腐蚀电位最高。棒磨 0 h 涂层的自腐蚀电位最低。表 4 是根据图 6b 得出的不同棒磨时间熔覆涂层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。从表中可以看出，棒磨 8 h 粉末的熔覆涂层自腐蚀电位最高 (-0.3725 V)。

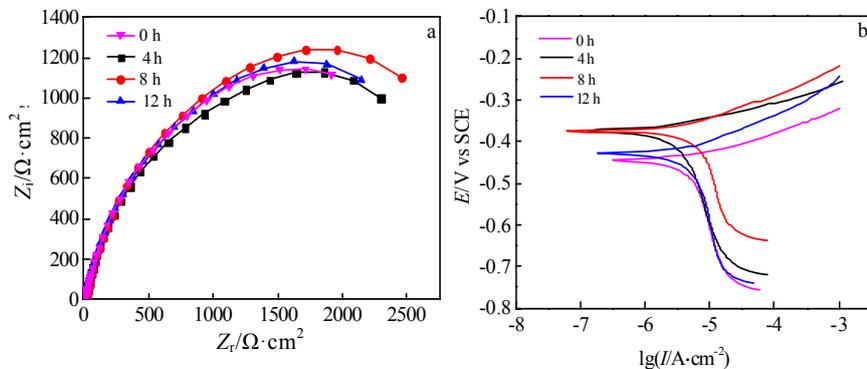


图 6 不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 熔覆涂层在 3.5%NaCl 溶液中 Nyquist 曲线及极化曲线

Fig.6 Nyquist (a) and polarization (b) curves of Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N cladding coatings with different rod grinding time in 3.5%NaCl solution

表4 不同棒磨时间的 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 熔覆涂层的自腐蚀电位和电流密度

Table 4 Self-corrosion potential and current density of Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N cladding coatings with different rod grinding time

Rod grinding time/h	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-5} \mu\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
0	-0.4532	5.48
4	-0.3738	6.71
8	-0.3725	7.42
12	-0.4260	5.80

由表1可知,棒磨4h与棒磨12h粉末的涂层N含量较多,结合图3和图5可知,这些N元素主要以Cr₂N形式存在,而Cr₂N的存在会降低材料的耐蚀性^[20]。所以其耐腐蚀性能相比棒磨8h的粉末涂层较差,这也与图6的结果吻合。未合金化粉末熔覆涂层其相结构为bcc,其耐蚀性较差。机械合金化后得到的熔覆涂层是以fcc相为主要结构的固溶体,耐蚀性能得到了提升。

3 结论

1) 通过机械合金化法制备 Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N 固溶体粉末,经过4h棒磨便可合金化,随着棒磨时间增加,粉末形貌由片层状逐渐变为类球形状。

2) 将机械合金化得到的固溶体粉末用于LMD技术制备奥氏体不锈钢厚涂层,不同棒磨时间的粉末得到的熔覆涂层为bcc+fcc双相结构,且都有Cr₂N产生。

3) 棒磨12h的粉末得到的涂层硬度达到4563MPa,致密度达到97.5%,棒磨8h粉末得到的涂层具有较好的耐腐蚀性能。

致谢: 本课题受到“机械合金化 FeCrMn(N) 不锈钢粉末激光熔覆 3D 打印技术研究合作协议(20180401)”支持,特此致谢。

参考文献 References

[1] Liu Shuai(刘帅), Wang Yang(王阳), Liu Changsheng(刘常升). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2018, 61(17): 47

[2] Wang Huaming(王华明), Zhang Lingyun(张凌云), Li An(李安) et al. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*(北京航空航天大学学报)[J], 2004(10): 962

[3] Lin Xin(林鑫), Huang Weidong(黄卫东). *Materials*

China(中国材料进展)[J], 2015, 34(9): 684

[4] Wang Huaming(王华明). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2014, 35(10): 2690

[5] An Xiaolong(安晓龙), Lv Yunzhuo(吕云卓), Qin Zuoxiang(覃作祥) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(1): 170

[6] Yang Yongqiang(杨永强), Chen Jie(陈杰), Song Changhui(宋长辉) et al. *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2018, 55(1): 1

[7] Huang S H, Liu Peng, Mokasdar A et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 67(5): 1191

[8] Li Dichen(李涤尘), Tian Xiaoyong(田小永), Wang Yongxin(王永信) et al. *Electromachining & Mould*(电加工与模具)[J], 2012(S1): 20

[9] Buchbinder D, Schleifenbaum H, Heidrich S et al. *Physics Procedia*[J], 2011, 12(1): 271

[10] Baufeld B, Biest O V, Gault R. *Materials & Design*[J], 2010, 31: 106

[11] Murr L E, Martinez E, Amato K N et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2012, 1(1): 42

[12] Debroy T, Wei H L, Zuback J S et al. *Progress in Materials Science*[J], 2018, 92: 112

[13] Wang Liqing(王利卿), Zhao Shaoyang(赵少阳), Tan Ping(谈萍) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2020, 37(5): 36

[14] Zhang Guoquan(张国全). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014

[15] Lo K H, Shek C H, Lai J K L. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2009, 65(4-6): 39

[16] Liu Jibing(刘继冰). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2010

[17] Xu Chongchen(许崇臣), Gang Yimin(冈毅民), Li Minbao(李民保). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 1997(3): 22

[18] Cui M K, Xu C C, Shen Y Q et al. *Thin Solid Films*[J], 2018, 657: 88

[19] Wang Q Y, Xi Y C, Zhao Y H et al. *Materials Characterization*[J], 2017, 127: 239

[20] Chen Yantang(陈颜堂). *Heat Treatment of Metals Abroad*(国外金属热处理)[J], 1995, 16(4): 22

Properties of Fe-Cr-Mn-N Austenitic Stainless Steel Thick Cladding Coating Prepared by Laser Melting Deposition Using Mechanical Alloyed Powders

Gao Shuailong¹, Sun Defu¹, Gu Zhen¹, Sun Chongfeng¹, Xi Shengqi¹, Peng Wenshan², Su Chengming³,
Wang Chunchang³

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, 725th Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Qingdao 266237, China)

(3. Shaanxi Tianyuan Intelligent Remanufacturing Co., Ltd, Xi'an 710200, China)

Abstract: Fe₇₆Cr₁₂Mn₁₂N alloy powder was prepared by mechanical alloying. The mechanical alloying process and mechanism were studied. The non-spherical solid solution powders obtained by mechanical alloying were used in laser melting deposition (LMD) technology to prepare Fe-Cr-Mn-N austenitic stainless steel thick cladding coating, which solves the limitation of LMD to spherical powder. The results show that the powder can be fully alloyed after 4 h of rod milling. The diffraction peak widens and the diffraction intensity decreases with the increase of rod milling time. The morphology of the powder particles gradually becomes spherical. The thick cladding coating obtained by LMD technology using mechanical alloyed powder has good corrosion resistance, and its structure is bcc+fcc dual phase structure. Meanwhile, Cr₂N is generated in the printing process, and the Vickers hardness of thick coating could reach up to 4563 MPa.

Key words: corrosion resistance; mechanical alloying; laser melting deposition

Corresponding author: Xi Shengqi, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: xishq@xjtu.edu.cn