

Y₂O₃添加量对17-4PH钢表面Stellite 6+Y₂O₃激光熔覆层组织与性能的影响

尚晓峰^{1,2}, 朱庆勇^{1,2}, 贾 晔^{3,4}, 贺 晨³, 赵宇辉³, 赵吉宾³

(1. 沈阳航空航天大学 机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 飞行器快速试制技术研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110136)

(3. 中国科学院沈阳自动化研究所, 辽宁 沈阳 110169)

(4. 广州工业智能研究院, 广东 广州 511400)

摘 要: 通过激光熔覆技术在17-4PH钢表面制备了不同Y₂O₃添加量(0wt%、0.3wt%、0.6wt%和0.9wt%)的耐磨、耐腐蚀钴基Stellite 6熔覆层。研究Y₂O₃添加量对熔覆Stellite 6试样的微观组织、显微硬度、耐磨损与耐腐蚀性能的影响规律。结果表明: Y₂O₃的添加使晶粒结构由粗壮的柱状晶转变成细小均匀的等轴晶, 添加0.6wt%Y₂O₃的试样平均晶粒尺寸为54.6 μm, 与未添加Y₂O₃的试样相比, 最大晶粒尺寸细化了66.0%。此外, Y₂O₃颗粒集中分散在Stellite 6合金试样的枝晶间区域, 在枝晶颗粒前形成一层粒子层, 并抑制颗粒的运动和溶质原子的扩散。0.6wt%Y₂O₃添加的试样具有最高的显微硬度值, 平均显微硬度为532 HV, 并且由于Y₂O₃颗粒之间的晶粒尺寸和距离最小, 表现出最佳的耐磨损和耐腐蚀能力, 与未添加Y₂O₃的试样相比, 显微硬度增加22.6%, 磨损率降低72.2%, 腐蚀电位提高了25.6%, 腐蚀电流降低了39.8%。

关键词: Stellite 6; 激光熔覆; 表面强化; 晶粒细化

中图法分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)10-2553-12

1 引言

燃气轮机叶片在长期高温和高压条件下运行, 由于磨损、剥落和开裂等问题, 导致频繁停机维护^[1]。因此, 探索高强度、耐高温、抗腐蚀的强化材料以提高工件表面的使用寿命势在必行。激光熔覆(laser cladding, LC)是一种集合了激光器系统、高精度送粉系统、计算机高精度控制系统等一体化的先进激光熔覆制造技术^[2-3]。与传统基于电弧的焊接修复方法相比, LC技术具有修复材料体系灵活、能量密度集中、精度高、效率高、热变形小以及残余应力低等优点, 既适用于小型复杂薄壁零部件修复, 又适于大型结构件的局域修复与强化, 可以有效延长关键零部件的使用寿命^[4-5]。

钴基合金具有优异的耐磨性、耐热性、热疲劳性和高温下的耐腐蚀性, 是用作磨损与腐蚀表面层的熔覆材料^[6]。Stellite 6是经典的钴基合金, 其中, Stellite 6在工业应用中广泛用作硬质表面层, 其高碳和铬含量促进碳化物沉淀, 这为其提供了高硬度和耐磨性, 铬还能提高抗热腐蚀性^[7]。因此, Stellite 6在模具修复领域具有显著优势。稀土能够细化晶粒和改善陶瓷结合剂的微观结构,

稀土元素已被证明能有效地改善许多领域中材料的性能, 稀土也被引入表面强化领域。Du^[8]等人研究了添加稀土氧化物可优化再生硬质合金的力学性能, 对再生硬质合金进行改性; Deng^[9]等人研究了添加Y₂O₃可促进Stellite 6熔覆层晶粒尺寸细化, 降低熔覆层裂纹扩展速率并提升熔覆层的热疲劳性能; Chen^[10]等人通过使用稀土氧化物调节晶界处的析出物来提高镁合金的耐腐蚀性; Oh^[11]等人研究发现在镍基合金中添加稀土氧化物可显著细化合金晶粒尺寸, 提高合金硬度; Wang^[12]等人研究了微量稀土Y、La元素添加可以降低TX31合金的腐蚀速率并增加其耐腐蚀能力; Suh^[13]等人研究了纳米Y₂O₃颗粒的量(0wt%、0.6wt%和1.5wt%)对钴基合金Stellite 6的影响, 但是微米尺寸的并没有被系统研究。

本实验采用行星式球磨机制备了3种不同质量分数的Y₂O₃+Stellite 6钴基复合粉末, 采用激光熔覆技术在17-4PH钢基板表面熔覆Stellite 6和Stellite 6+xY₂O₃沉积态试块。通过观察微观组织和性能的变化, 研究Y₂O₃的质量分数对Stellite 6钴基合金组织与性能的影响规律, 分析Y₂O₃对涂层耐磨损、耐腐蚀性能强化机理。

收稿日期: 2025-10-18

基金项目: 广东省重点领域研发计划(2023B0909020002)

作者简介: 尚晓峰, 男, 1972年生, 博士, 副教授, 沈阳航空航天大学, 辽宁 沈阳 110136, E-mail: 1009074102@qq.com

2 实验

实验采用的金属基复合材料粉末粒径为 10~100 μm 的 Y₂O₃ 粉末和 45~150 μm 的 Stellite 6 粉末,如图 1 所示。Stellite 6 粉末化学成分如表 1 所示。实验采用 F-P4000 型行星磨,以无水乙醇和陶瓷磨球为介质对 Stellite 6 粉末和 Y₂O₃ 粉末进行混粉。

按照表 2 的成分比例在 Stellite 6 中加入 Y₂O₃ 粉末,将粉末放入行星磨进行混合,其中球料比为 2:1,无水乙醇可降低球磨过程中温度对粉末的影响。球磨转速为 400 r/min,球磨时间 2 h,充分混合后在真空干燥机中加热到 80 ℃,保温 2 h,制备出 4 组样品粉末,各个试样中

Y₂O₃ 粉末质量分数分别为 0wt%、0.3wt%、0.6wt% 和 0.9wt%,分别称为 0Y₂O₃、0.3Y₂O₃、0.6Y₂O₃、0.9Y₂O₃。

本实验选用的母材为沉淀硬化型马氏体不锈钢(17-4PH),基板尺寸为 100 mm×100 mm×12 mm。实验预处理包括打磨机清除表面氧化层,采用无水乙醇擦拭,去除基体表面的油污,最后经过超声波清洗并干燥。

本实验采用的 LC 激光熔化沉积系统如图 2 所示,该系统主要由 KUKA 公司生产的六轴机器人 KR60-HA 和 IPG 公司生产的 YSL-10000-KC 激光器(最大输出功率为 0 kW)组成。煜宸双筒载气式送粉器,密封舱(Ar 气氛围下工作)。激光熔覆工艺参数为:激光功率 2400 W,扫描速度 10 mm/s,送粉速率 1.0 r/min,载气流量 4.0 L/min,

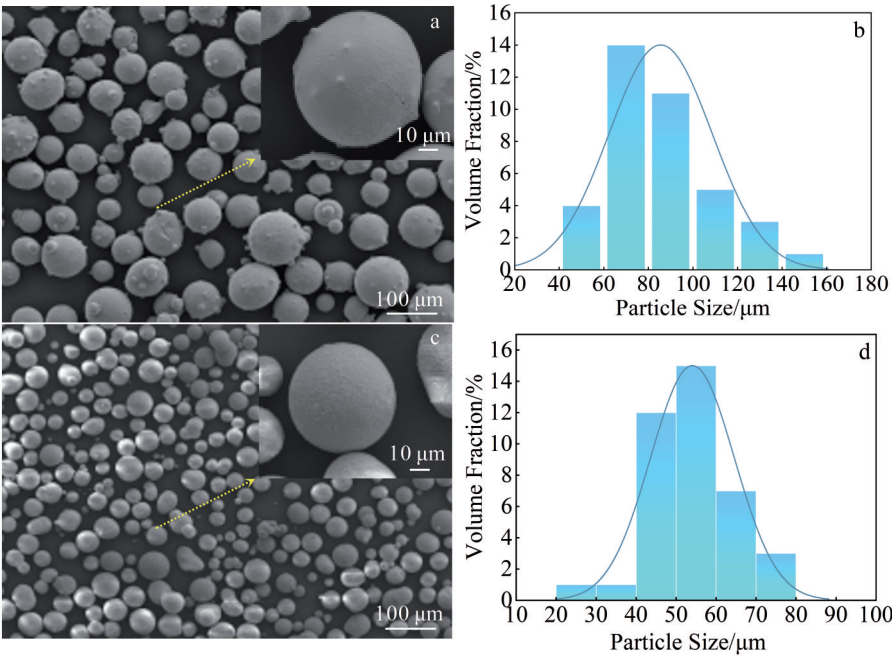


图 1 原始 Stellite 6 和 Y₂O₃ 粉末形态及颗粒尺寸分布

Fig.1 Morphologies (a, c) and particle size distribution (b, d) of as-received Stellite 6 (a–b) and Y₂O₃ (c–d) powders

表 1 Stellite 6 化学成分

Table 1 Chemical composition of Stellite 6 (wt%)

C	Cr	Si	Ni	Mn	W	Mo	Fe	Co
1.15	29.00	1.10	3.00	0.50	4.00	1.00	3.00	Bal.

表 2 Stellite 6 钴基合金和 Y₂O₃ 复合粉末化学成分

Table 2 Chemical composition of Stellite 6 cobalt-based alloy and Y₂O₃ composite powder (wt%)

Sample	Stellite 6	Y ₂ O ₃
0Y ₂ O ₃	100	0
0.3Y ₂ O ₃	99.7	0.3
0.6Y ₂ O ₃	99.4	0.6
0.9Y ₂ O ₃	99.1	0.9

搭接率为 50%,层间冷却时间 120 s,氧气含量控制在 100 μL/L 以下,单层沉积层厚度 0.5 mm。熔覆层数 10 层,形成 70 mm×40 mm×5 mm 的试样。

熔覆结束后将涂层表面铣平进行切割制样,使用热镶嵌机镶嵌,分别用 400#、1000#、1500#、2000#、2500#砂纸打磨,最后进行抛光与腐蚀,腐蚀液为王水(硝酸:盐酸=1:3),腐蚀时间 100 s,采用 Zeiss Vert.A1 型光学显微镜和配备了能谱仪系统的 Zeiss-EVO 10 型扫描电子显微镜观察不同 Y₂O₃ 含量的试样组织形貌,并对材料成分进行分析。取样示例如图 3 所示。

使用 FM-310 显微硬度仪采用 200 g 载荷加载 15 s,对涂层的表面进行硬度测试。使用 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪进行摩擦磨损实验,摩擦副为球形钨钢,负载载荷为 20 N,往复次数为 120 r/min,往复长度为 5 mm,

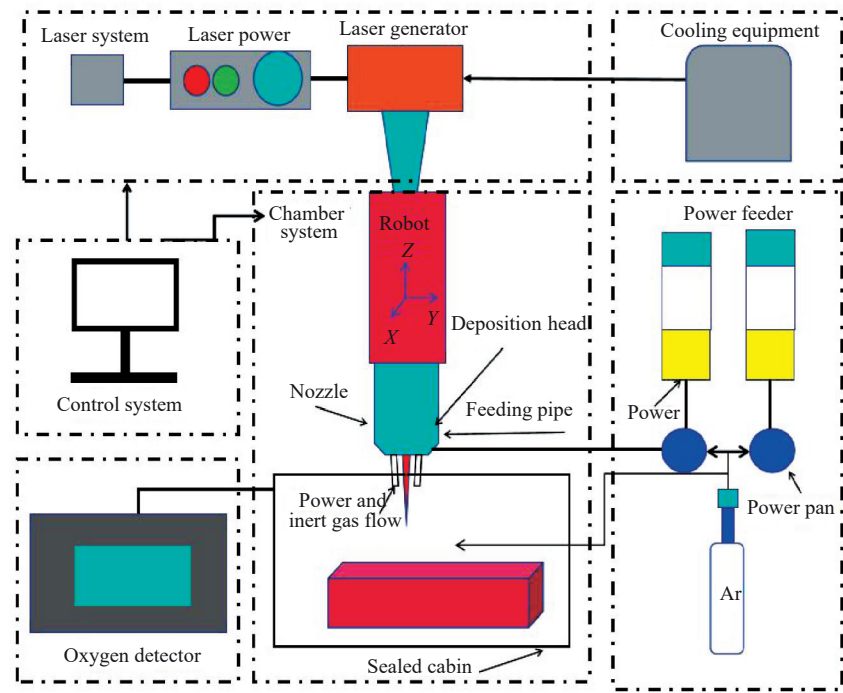


图2 工艺流程图
Fig.2 Process flow diagram

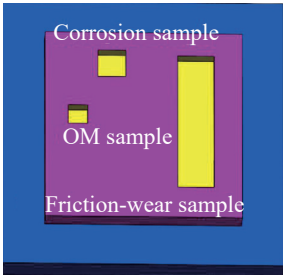


图3 三维取样示意图
Fig.3 Schematic diagram of 3D sampling

频率为 10 Hz。摩擦示意图如图 4 所示。为进一步得出试样的磨损情况,引入磨损率计算公式如式(1)。

$$\omega = \frac{V}{WL} \tag{1}$$

式中: ω 为磨损率, V 为磨损体积, W 为施加载荷, L 为滑动距离。

使用 MicroXAM-800 型白光干涉仪观察涂层磨损部位的形貌,分析磨损体积及其磨损机理。

使用 CS2350M 双恒电位仪对不同 Y₂O₃ 含量试样涂层进行电化学腐蚀测试。其中,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE),铂片为辅助电极(CE),试样为工作电极(WE),腐蚀溶液为 3.5wt%NaCl 溶液。开路电位(OCP)测量时间为 3600 s,交流阻抗谱(EIS)测量频率范围在 100 kHz 至 10 mHz,静止时间为 2 s,动电位极化在-2.0 V 至 2.0 V 的电位范围内进行,扫描速率为 1 mV/s,静止时间为 2 s。电化学腐蚀示意图如图 5 所示。

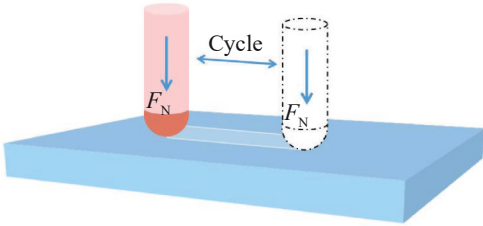


图4 摩擦磨损示意图
Fig.4 Schematic diagram of friction and wear

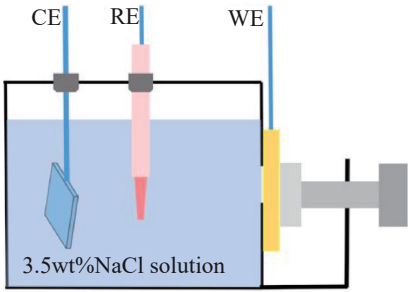
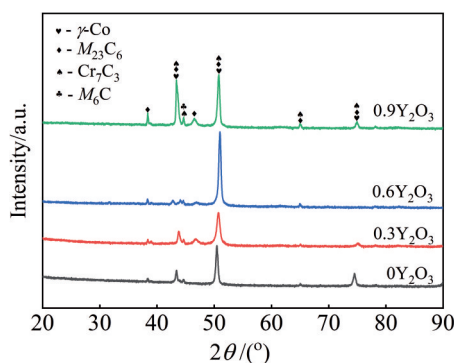


图5 电化学腐蚀示意图
Fig.5 Schematic diagram of electrochemical corrosion

3 结果与分析

3.1 相组成

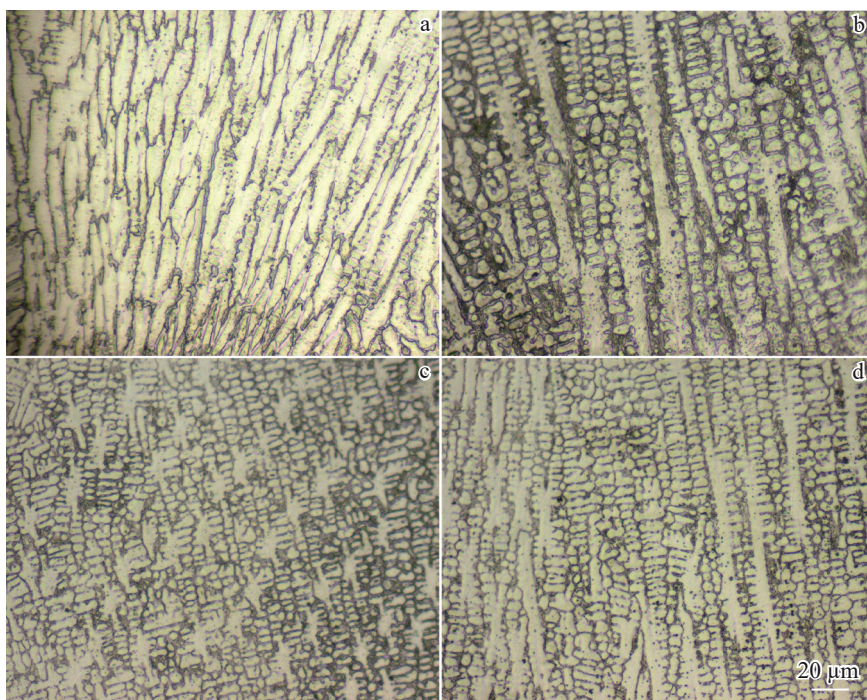
图 6 显示了添加不同 Y₂O₃ 含量的合金试样 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, γ -Co 和碳化物如 M₆C 和 M₂₃C₆

图6 不同 Y_2O_3 含量试样的XRD图谱Fig.6 XRD patterns of samples with different Y_2O_3 contents

是涂层中的主要相。Y元素存在于涂层中,但 Y_2O_3 的含量非常少,未达到XRD的检测极限。因此X射线衍射图中并未发现 Y_2O_3 峰。

3.2 Y_2O_3 含量对微观组织的影响

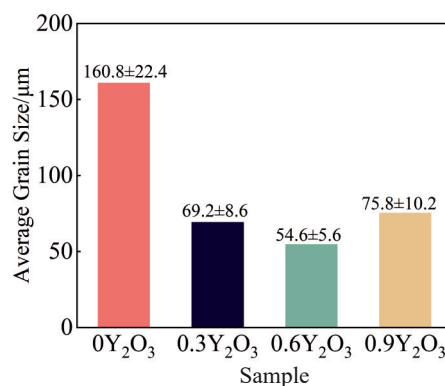
图7为500倍光学显微镜下不同 Y_2O_3 含量试样表面的组织形貌。图7a所示,0 Y_2O_3 试样的组织形貌在沉积方向上表现出显著的柱状晶特征,且晶粒尺寸较为粗大。0.3 Y_2O_3 试样成形方向上的柱状晶发生了细化,试样组织转变成细小的等轴晶,且0.6 Y_2O_3 试样的等轴晶最密集,数量最多。凝固过程中的晶粒生长和形态取决于温度梯度 $G(\text{K/m})$ 和凝固生长速率 $R(\text{m/s})$ ^[14]。较低的 G/R 值会导致大面积的成分过冷;这种成分过冷促进了等轴枝晶

图7 4种不同 Y_2O_3 含量试样表面的微观组织Fig.7 Surface microstructures of four samples with different Y_2O_3 contents: (a) 0 Y_2O_3 , (b) 0.3 Y_2O_3 , (c) 0.6 Y_2O_3 , and (d) 0.9 Y_2O_3

结构的发展,进而促进了等轴晶粒的发展^[15-16]。

为了定量评估晶粒细化的效果,通过Image J测量了平均晶粒尺寸并绘制尺寸柱状图,如图8所示。随着 Y_2O_3 含量的增加,平均晶粒尺寸呈现出先减小后增加的趋势,从0 Y_2O_3 试样的160.8 μm 降低至0.6 Y_2O_3 试样的54.6 μm 。晶粒尺寸细化了66.0%。

图9为添加不同 Y_2O_3 含量试样的扫描电镜照片。0 Y_2O_3 试样涂层的主要晶粒是枝晶。但是在添加了 Y_2O_3 之后,涂层的晶界被中断,涂层的枝晶在其内部区域中融合,并且两个树突的间距变小,起到了显著的晶粒细化作用。如图9c显示,0.6 Y_2O_3 试样涂层的微观结构明显细化,等轴晶粒尺寸比其它的小,并且0.6 Y_2O_3 试样等轴晶所占比例最高。EDS分析结果如图10~13所示,枝晶内

图8 不同 Y_2O_3 含量试样的平均晶粒尺寸Fig.8 Average grain size of samples with different Y_2O_3 contents

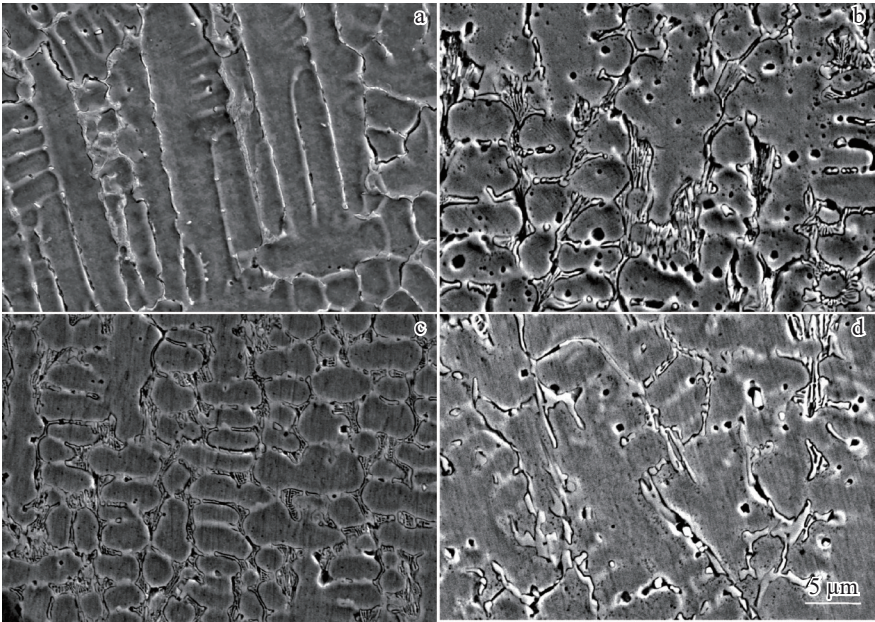


图9 4种不同 Y_2O_3 含量试样的SEM照片

Fig.9 SEM images of four samples with varying Y_2O_3 contents: (a) $0\text{Y}_2\text{O}_3$, (b) $0.3\text{Y}_2\text{O}_3$, (c) $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$, and (d) $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$

存在大量的Co相,而晶界则由富Cr的 M_7C_3 型碳化物相构成。从各试样的Y元素分布图中可以看出, Y_2O_3 存在于枝晶基体和枝晶间区域。

3.3 Y_2O_3 含量对硬度和磨损性能的影响

图 14 展示了不同 Y_2O_3 含量试样表面的平均显微硬度。从图中可以看出,随着 Y_2O_3 添加量的增加,试样的显微硬度呈现出先上升后下降的趋势。在相同测试条件下,未添加 Y_2O_3 的试样($0\text{Y}_2\text{O}_3$)平均显微硬度最低,为 434 HV;而 $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样表现出最高的硬度值,达到 532 HV。相较于 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 的试样,显微硬度提高了 22.6%。

图 15 显示了 Stellite 6 试样的比磨损率($\times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)和磨损轨迹的横截面轮廓曲线。基于公式(1), $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样磨损率最高,为 $7.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样磨损率最低,为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,与 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 打印态试样相比,其磨损率降低 72.2%。 Y_2O_3 的添加通过降低磨损率显著改善了磨损性能。如图 15b 所示,试样磨损轨迹的深度和宽度存在明显差异,磨损轨迹的整体变化规律与磨损率相一致。随着 Y_2O_3 的添加,试样的磨损体积明显减小,磨损率降低,表明材料的耐磨性得到了有效提升。然而,如图 15a 所示, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样的磨损率低于 $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样的磨损率,表

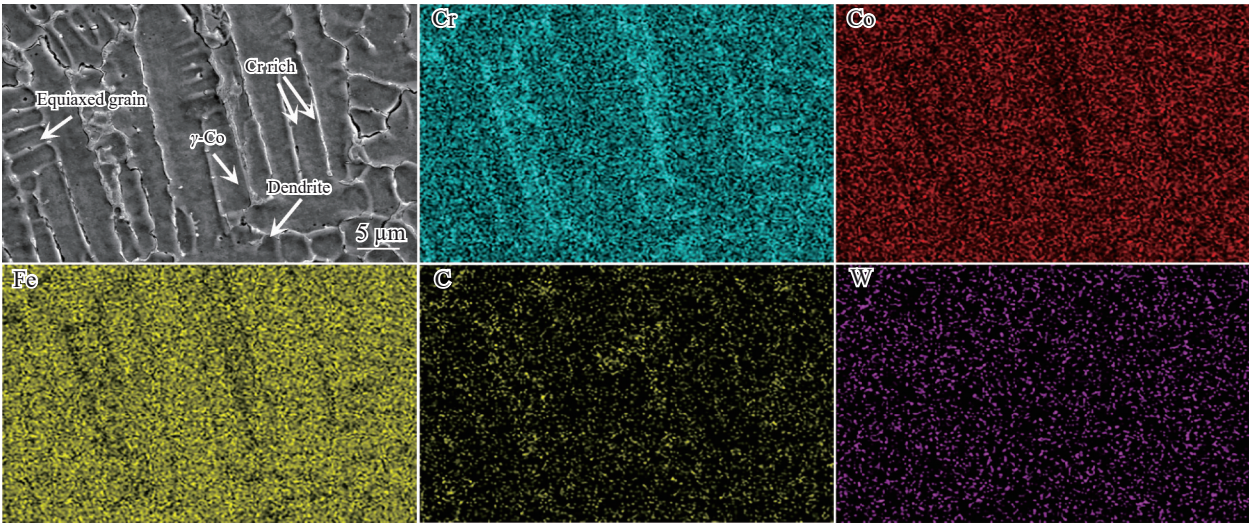
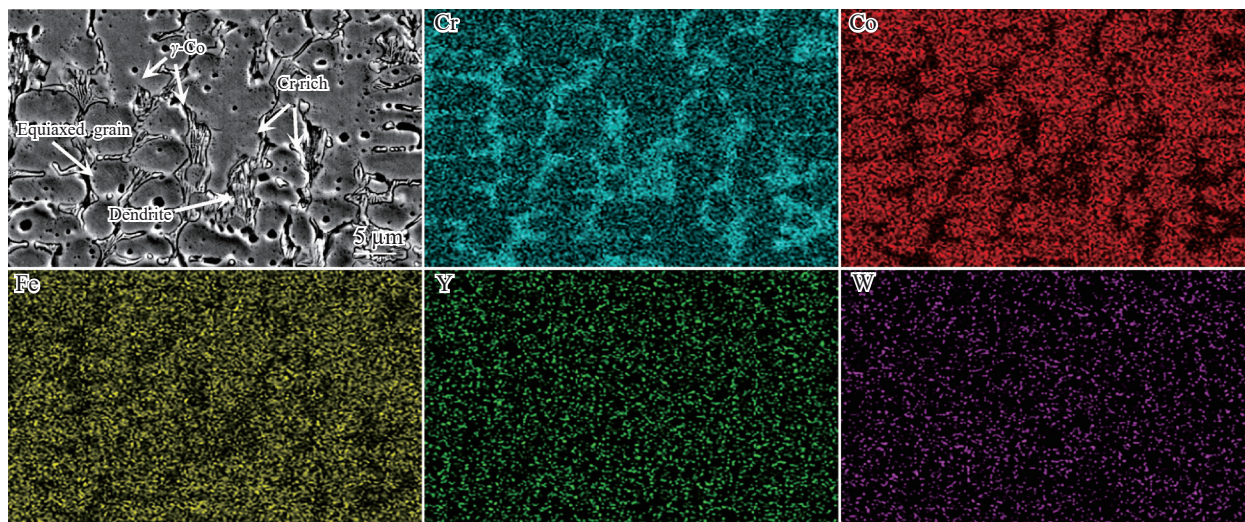
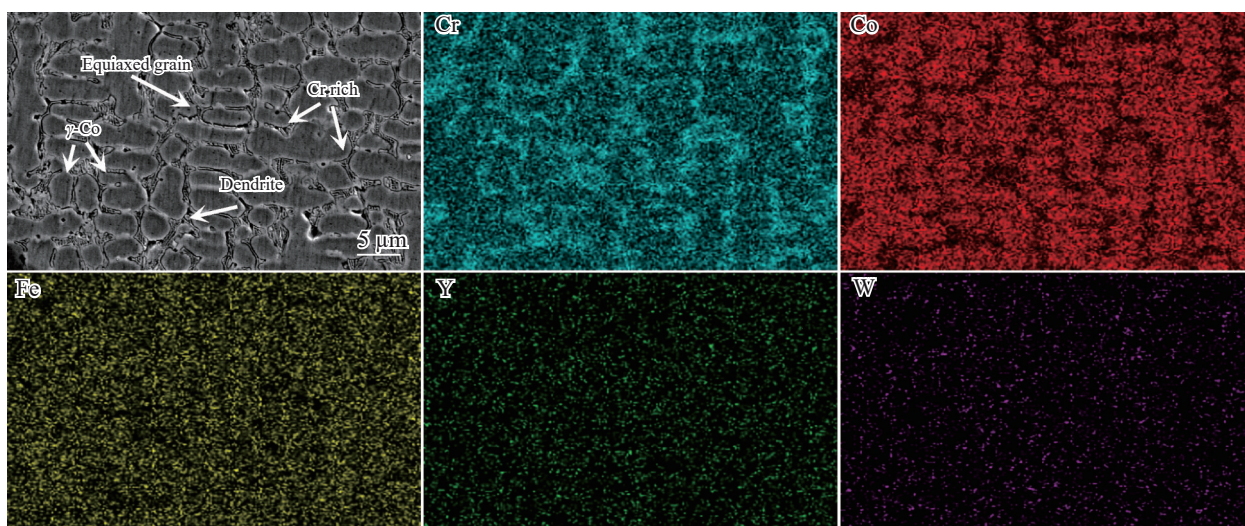
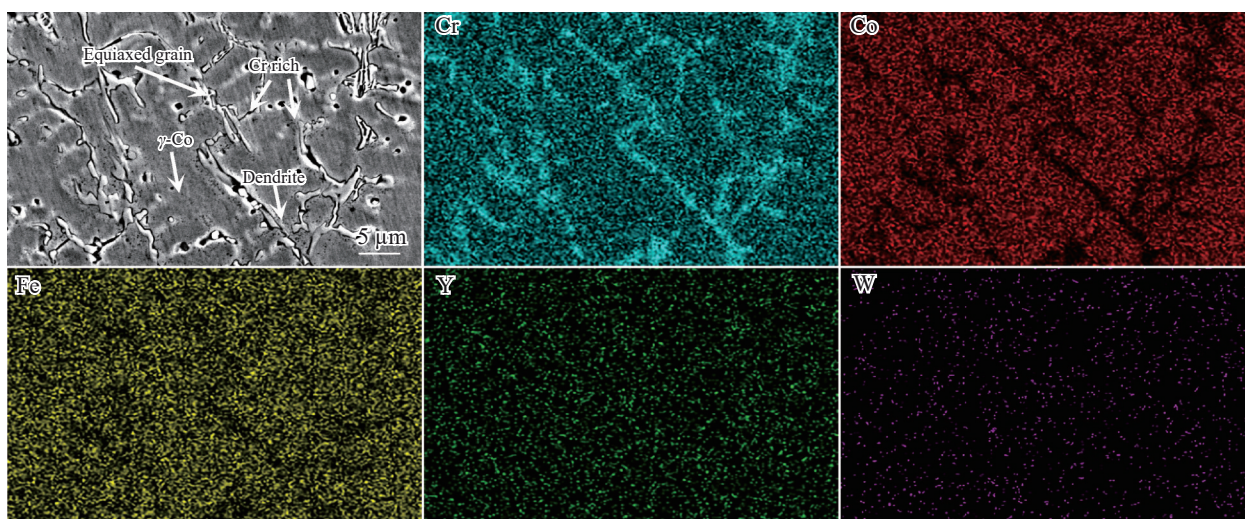


图 10 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样涂层的SEM照片和EDS元素面分布

Fig.10 SEM image and corresponding EDS element mappings of the coating on $0\text{Y}_2\text{O}_3$ sample

图 11 $0.3\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样涂层的SEM照片和EDS元素面分布Fig.11 SEM image and corresponding EDS element mappings of the coating on $0.3\text{Y}_2\text{O}_3$ sample图 12 $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样涂层的SEM照片和EDS元素面分布Fig.12 SEM image and corresponding EDS element mappings of the coating on $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ sample图 13 $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样涂层的SEM照片和EDS元素面分布Fig.13 SEM image and corresponding EDS element mappings of the coating on $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ sample

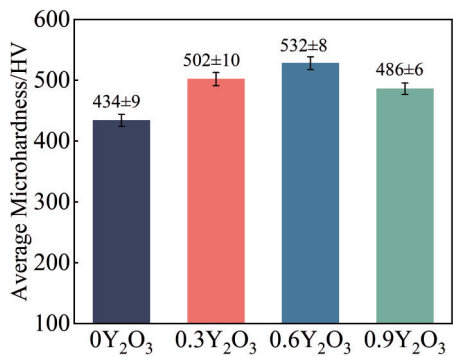


图 14 不同 Y_2O_3 含量试样的平均显微硬度

Fig.14 Average microhardness of samples with different Y_2O_3 contents

现出更优的耐磨性能。为了探究结果的差异,采用扫描电子显微镜(SEM)对磨损试样表面进行了观察与分析。

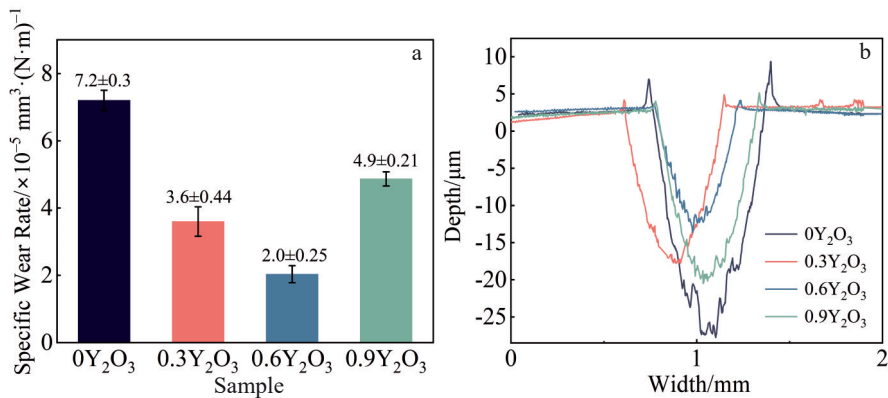


图 15 试样比磨损率和磨损轨迹的横截面轮廓曲线

Fig.15 Specific wear rate (a) and cross-sectional profile curves of the worn tracks (b) of samples with different Y_2O_3 contents

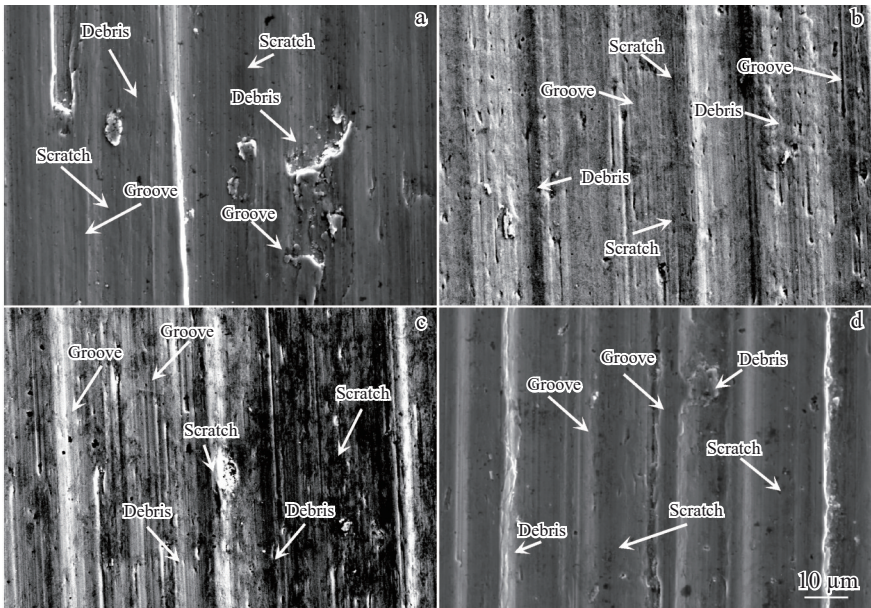


图 16 不同 Y_2O_3 含量试样磨损轨迹 SEM 照片

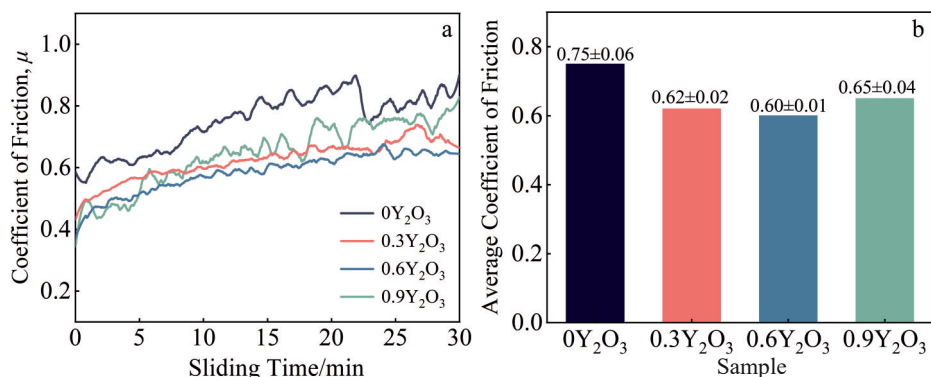
Fig.16 SEM images of the worn tracks for samples with different Y_2O_3 contents: (a) 0Y₂O₃, (b) 0.3Y₂O₃, (c) 0.6Y₂O₃, and (d) 0.9Y₂O₃

3.4 磨损表面分析

磨损机制可以通过 SEM 对磨损表面及磨损过程中产生的磨屑进行观察和解释。在 20 N 载荷条件下,4 个试样的磨损形貌中存在着划痕、沟槽和碎片。如图 16a 所示,沟槽和划痕在平行于滑动方向形成,产生沟槽和划痕的主要原因是较软的 0Y₂O₃ 试样被坚硬的摩擦球型钢犁削所致。基于 Alvarez-Vera 等人^[17]和 Murray 等人^[18]的研究结果,图 16a 中所示的 0Y₂O₃ 试样的磨损机制为磨粒磨损。相比之下,在图 16b~16d 所示的合金试样的表面上仅观察到轻微的划痕和较浅的沟槽,试样表面形貌整体较为平整,未出现大范围剥落或深层次塑性变形现象。与 0Y₂O₃ 试样相比,添加 Y_2O_3 的试样降低了磨损率,且没有表现出明显的凹槽诱导的磨损损失。

3.5 摩擦系数分析

图 17 显示了试样的摩擦系数曲线(coefficient of friction, COF)和平均摩擦系数。滑动开始时,摩擦球与

图 17 不同 Y₂O₃ 含量试样的摩擦系数曲线和平均摩擦系数Fig.17 Friction coefficient curves (a) and average friction coefficient (b) for samples with different Y₂O₃ contents

试样接触形成接合处,为了进一步滑动,接合处需要极高的剪切力来破坏连接区域的结合,导致摩擦系数迅速增加。如图 17a 所示,0Y₂O₃ 试样的摩擦系数由于犁削作用表现出显著的波动,而添加 Y₂O₃ 的试样表现出较小的波动。如图 17b 所示,0.3Y₂O₃、0.6Y₂O₃ 和 0.9Y₂O₃ 试样的平均 COF 值分别为 0.62、0.60 和 0.65,低于 0Y₂O₃ 试样的 0.75。表明 Y₂O₃ 的加入有效地减少了犁沟的形成,进一步降低了 COF 值。如前节所述,Y₂O₃ 的添加显著提升了合金的摩擦学性能。

图 18 展示了不同 Y₂O₃ 添加量试样磨损轨迹的 3D 表面轮廓。0Y₂O₃ 的试样的磨损轨迹很深,其底部不平坦且能明显观察到其底部凹凸不平,显著增大了其磨痕表面的粗糙度,添加 Y₂O₃ 的试样上产生的磨损轨迹更浅、更窄且更均匀,表明 Y₂O₃ 的添加降低了磨损体积,改变了磨损机制。

3.6 Y₂O₃ 含量对腐蚀电位和腐蚀电流的影响

图 19a 展示了各试样在 3.5wt%NaCl 溶液中采用动电位扫描得到的极化曲线。由于 Y₂O₃ 元素的添加,实验试样的极化曲线发生了显著的平移现象,0.6Y₂O₃ 试样在实验过程中出现了明显的钝化现象,形成较为致密的钝

化膜,大幅延缓试样的腐蚀速率。图 19b 显示了通过 Tafel 外推法测量的 4 个试样的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流(I_{corr})。较高的腐蚀电位表明较低的腐蚀倾向,而较低的腐蚀电流密度表明较慢的腐蚀速率。结果表明,添加 Y₂O₃ 试样比未添加 Y₂O₃ 试样具有更高的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度,0.6Y₂O₃ 试样表现出最优的耐腐蚀性能,表现出稳定的钝化行为,具有最高的腐蚀电位和最低的腐蚀电流。与 0Y₂O₃ 试样相比,腐蚀电位提高了 25.6%,腐蚀电流降低了 39.8%。从而使试样的耐腐蚀性能得到了提升。

3.7 Y₂O₃ 含量对容抗和阻抗的影响

如图 20a 可以看出,所有实验试样的 Nyquist 曲线都是由一个不完整的半圆形容抗弧构成,且变化趋势基本相似,这表明所有试样的电化学行为机制是相同的,但各个试样的容抗弧半径存在差异。图 20a 的 Nyquist 曲线中 0.6Y₂O₃ 试样的曲线弧直径大于其它 3 个试样,表明其优异的耐腐蚀性。阻抗模量 $|Z|$ 反映了材料在腐蚀性介质中对腐蚀性离子渗透的抵抗力,在低频范围(0.1~1 Hz)内的 $|Z|$ 值越高,表明系统的腐蚀速率越低^[19]。图 20b 展示了试样的 Bode 阻抗图,0.6Y₂O₃ 试样显示出最高的 $|Z|$

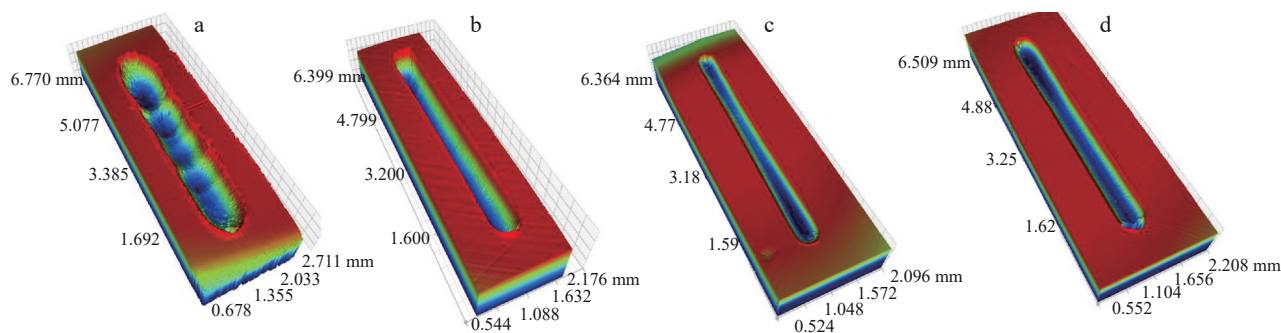


图 18 不同试样的 3D 磨损轨迹表面轮廓

Fig.18 3D surface profiles of worn tracks for samples with different Y₂O₃ contents: (a) 0Y₂O₃, (b) 0.3Y₂O₃, (c) 0.6Y₂O₃, and (d) 0.9Y₂O₃

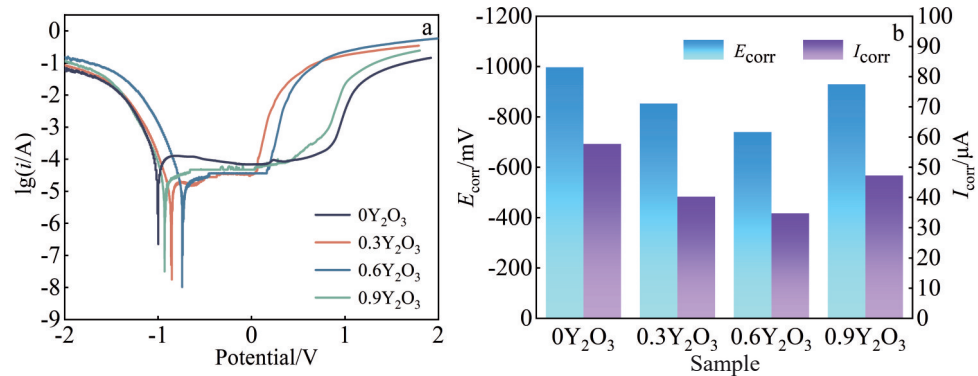


图 19 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中的极化曲线和腐蚀电位与腐蚀电流
Fig.19 Polarization curves (a) and corrosion potential and corrosion current (b) of different samples in 3.5wt% NaCl solution

值,表明对腐蚀性离子渗透的抵抗力最强。此外,图 20c 中的相角也与耐腐蚀性有关。较小的相位角表示较高的电容效应,这意味着材料中表面电荷的积累增加,从而加速腐蚀性流体的渗透。由图 20a 可得,0 Y_2O_3 试样的容抗弧半径最小,耐腐蚀性最差,但是添加 Y_2O_3 元素后,试样的容抗弧半径明显增大,这表明 Y_2O_3 元素对实验合金的腐蚀性能有着提升作用。图 20b~20c 也说明具有较高阻抗模与较小的相位角的 0.6 Y_2O_3 试样具有较好的耐腐蚀性能。

3.8 腐蚀表面分析

图 21 展示了各试样在 3.5wt%NaCl 溶液中电化学腐蚀的表面形貌。从图 21a 可以看出,0 Y_2O_3 试样腐蚀情况严重,表面变得粗糙,试样表面上分布着大量的孔洞和凹坑,表明发生了严重的点蚀。腐蚀产物在样品表面积累并附着,加速了腐蚀的进程,而点蚀的出现则暴露了基体,降低了其抵御外界环境破坏的能力。因此,0 Y_2O_3 试样表现出较差的耐腐蚀性能。相比之下,添加 Y_2O_3 的试样表面未出现大范围的剥落与孔洞。0.3 Y_2O_3 试样的表面观察到局部存在的凹坑和

孔洞,其孔隙率高于 0.9 Y_2O_3 试样,但孔洞密度较小; 0.6 Y_2O_3 试样的表面仅观察到微小的凹坑和孔洞; 0.9 Y_2O_3 试样表面局部区域因密集分布的腐蚀孔洞而呈现凹陷,与 0.3 Y_2O_3 试样相比,其孔洞密度显著增大,且表面形貌更为粗糙。添加 Y_2O_3 试样表面能够有效抑制腐蚀介质中的电荷转移,阻止氧气、水分子等物质与基体发生反应,从而减弱腐蚀过程,降低腐蚀电流密度^[20-21]。

4 讨论

Y_2O_3 颗粒的添加显著细化了 Stellite 6 合金的晶粒结构。通过引入 Y_2O_3 颗粒,促进了更均匀、细小的等轴晶形成。此外,晶粒的细化有助于提高硬度、降低磨损率和改善耐腐蚀性能。在所有试样中,0.6 Y_2O_3 试样表现出最优的耐磨损与耐腐蚀性能。在下一节中,将讨论添加 Y_2O_3 颗粒细化晶粒结构、提高硬度和腐蚀能力、降低磨损率的机理。

4.1 添加 Y_2O_3 对 Stellite 6 合金晶粒结构的影响

晶粒尺寸和形态是控制凝固晶粒结构的基本特征。

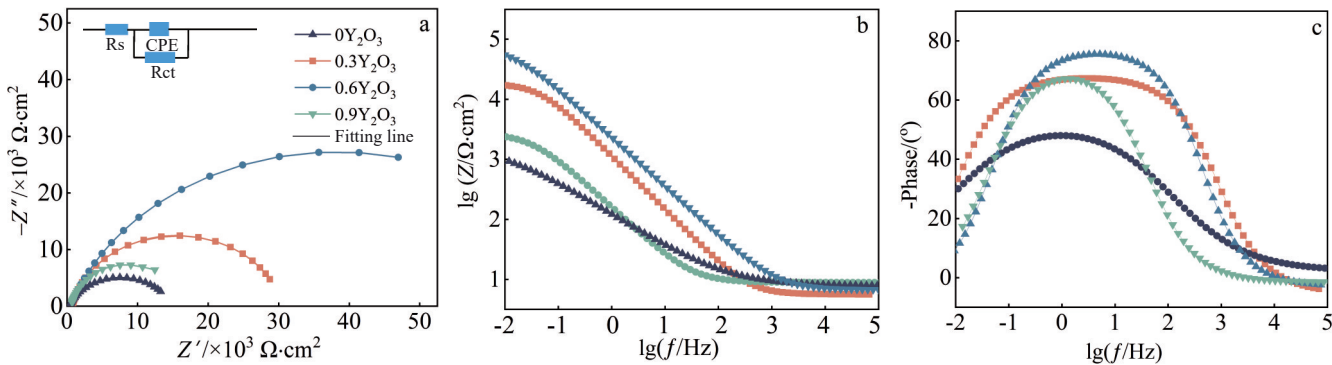


图 20 试样在 3.5wt%NaCl 溶液中的 Nyquist 曲线, Bode 图和相角图
Fig.20 Electrochemical impedance spectra of the experimental samples in 3.5wt%NaCl solution: (a) Nyquist curve, (b) Bode plot, and (c) phase-angle plot

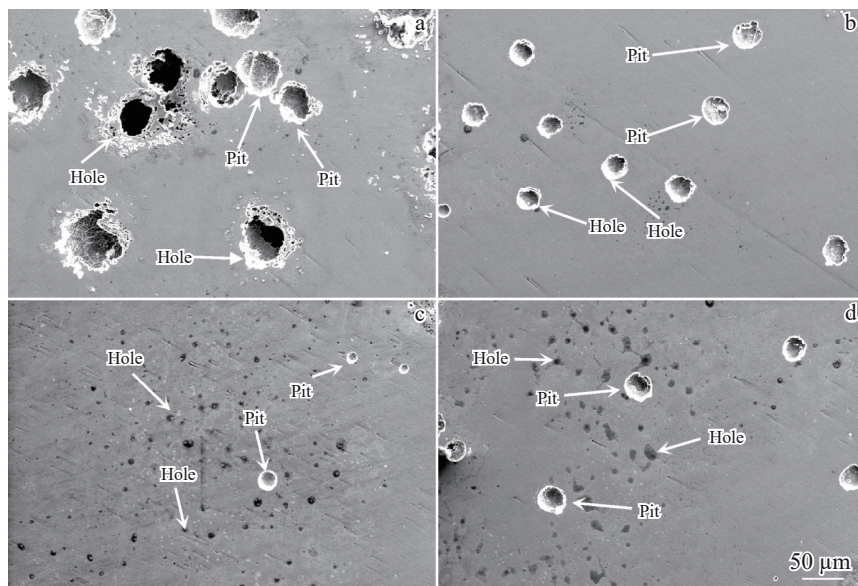


图21 不同 Y_2O_3 含量试样在3.5wt%NaCl溶液中电化学腐蚀的表面形貌

Fig.21 Surface morphologies of samples with different Y_2O_3 contents after electrochemical corrosion in 3.5wt% NaCl solution: (a) $0\text{Y}_2\text{O}_3$, (b) $0.3\text{Y}_2\text{O}_3$, (c) $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$, and (d) $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$

一般来说,柱状晶粒的晶粒尺寸较大,而等轴晶粒的晶粒尺寸则相对较小。柱状晶细化为等轴晶有助于提高合金的耐磨损和耐腐蚀性能。细小的等轴晶粒含有更多的晶界,位错在晶界处聚集,表现出较小程度的塑性变形^[22]。因此,通过晶粒细化来提高耐磨和耐腐蚀性是必要的。图7a~7d所示,添加 Y_2O_3 的试样显示出比 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 样品更细的等轴晶粒。 Y_2O_3 的加入显著细化了晶粒,但并不能解释 Y_2O_3 颗粒是晶粒细化的原因。应该阐明 Y_2O_3 颗粒促进细小等轴晶粒形成的机理。这一机理可通过自由移动的颗粒与液态金属中的固/液界面之间的相互作用来解释,这种相互作用形成了枝晶臂之间捕获颗粒的现象^[23-24]。图22显示出了由 Y_2O_3 颗粒截留诱导的颗粒结构的控制机制。如图22a所示,在凝固过程中,熔池表面的空间温度梯度会引发由表面张力驱动的马兰戈尼对流^[25]。未熔化的颗粒通过这种对流被带入枝晶间区域,并最终被截留在枝晶臂之间。被截留的颗粒倾向于在树枝状的固/液界面附近排列,以降低其界面能,最终形成一层颗粒层。这层颗粒能够有效改变材料的组织结构和晶粒尺寸。如图22b所示,该颗粒层起到了阻碍扩散的作用,阻止溶质原子向固/液界面前沿扩散,从而在局部地区造成溶质聚集,提高了局部的过冷度,同时颗粒层的物理屏障作用也抑制了固/液界面的向前移动。颗粒层能够缩短溶质的扩散路径,从而减小溶质的扩散速率和枝晶尖端的生长速度。同时,该颗粒层还抑制了溶质的重新分布,并通过提高固/液界面前沿的成分过冷程度,促使晶粒形态发生变化^[26-27]。由于生长限制,颗粒细化了晶粒,如文献报道^[28-30]。如图22c所示,当过量的 Y_2O_3

颗粒分散在熔池中时,由于颗粒具有较高表面能以及受到较强的范德华力作用,它们极易发生团聚现象。这些团聚体难以均匀的分布在颗粒间,无法及时形成颗粒层来有效阻止枝晶生长^[31-32]。相比 $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样, $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样的平均晶粒尺寸较大; $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样中的 Y_2O_3 颗粒发生聚集,这些聚集的颗粒在与固/液界面相遇时会被推移,并最终沉积于枝晶基体和枝晶间区域,降低了 $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样颗粒截留对晶粒生长的抑制作用。

4.2 Y_2O_3 对硬度、磨损率和腐蚀的强化机制

添加 Y_2O_3 能够改变合金的晶粒结构,提高合金硬度,同时也降低了磨损率和腐蚀速率。晶粒尺寸细化和弥散强化是硬度提高的主要强化机制。如第4.1节所述, Y_2O_3 颗粒抑制晶粒生长,并作为弥散相存在于枝晶间区域。使用Hall-Petch方程与Empirical的关系式 $H \approx 3\sigma$,可以得到等式:

$$\Delta H_{\text{GS}} = 3k_{\text{HP}} D^{-1/2} \quad (2)$$

式中: ΔH_{GS} 为由于晶粒尺寸细化而增加的硬度, k_{HP} 为霍尔-佩特奇常数, D 为晶粒直径。如等式(2)所示,当 D 减小时, ΔH_{GS} 增大,如图8a~8d所示的晶粒尺寸, $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $0.3\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 的 $D^{-1/2}$ 分别为0.079、0.12、0.14和0.11 $\mu\text{m}^{-1/2}$, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样具有最高的($D^{-1/2}$)值。因此,与其它试样相比, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样具有最小的晶粒直径,增强硬度的同时也降低了磨损率,试样表现出良好的耐磨性。晶粒尺寸的细化能够阻碍腐蚀扩散的路径,从而有效降低腐蚀速率。同时, Y_2O_3 颗粒作为弥散分布的第二相存在于枝晶间区域,它们在固/液界面处聚集,形成物理屏障,阻碍溶质原子的扩散,进而提升合金的耐腐蚀

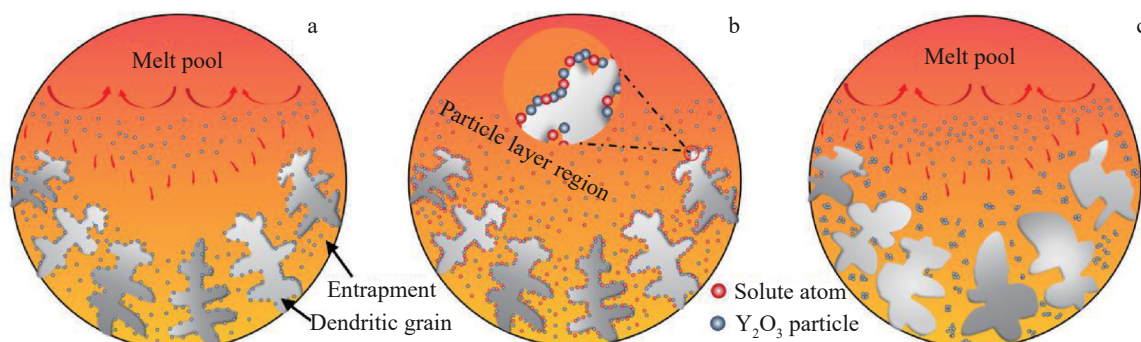
图22 Y_2O_3 颗粒截留诱导的晶粒结构控制示意图

Fig.22 Schematic illustration of grain structure control induced by Y_2O_3 particle entrapment: (a) particles entrapped by Marangoni convection, (b) particle layer acting as a solute diffusion barrier, and (c) excessive Y_2O_3 particles agglomeration

性能。这种机制不仅有助于抑制点蚀的产生,还增强了材料整体的抗腐蚀能力。这表明所制备的 $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金试样由于其细小的等轴晶粒结构和 Y_2O_3 弥散相而表现出优异的耐磨和耐腐蚀性能。

5 结 论

1) $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样表现出最优的显微硬度,其表现出532 HV的最高硬度值,与 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 的试样相比,硬度提高了22.6%。 $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样也同样表现出最佳的耐磨损行为,其表现出 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 的最低磨损率。与 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 的试样相比,磨损率减少72.2%。由于 Y_2O_3 颗粒的存在,合金表面不易被摩擦球磨损,同时犁沟效应的阻力减小,从而使摩擦系数曲线更加稳定,波动显著降低。因此, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金试样具有最小的COF值。

2) 电化学测试结果表明, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样表现出最优的耐腐蚀性能,表现出稳定的钝化行为,具有最高的腐蚀电位和最低的腐蚀电流。与 $0\text{Y}_2\text{O}_3$ 试样相比,腐蚀电位提高了25.6%,腐蚀电流降低了39.8%。电化学腐蚀表面SEM分析表明,在腐蚀性环境中添加了 Y_2O_3 元素的合金试样具有更强的耐受性。

3) 微观结构分析显示,相比于 $0.3\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $0.9\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金, $0.6\text{Y}_2\text{O}_3$ 合金中的 Y_2O_3 颗粒数量密度更高,且分布更加均匀。 Y_2O_3 颗粒有效地细化了晶粒,并将晶粒结构从柱状变为等轴状。因为截留的颗粒在枝晶间区域形成了颗粒层并阻碍了溶质的扩散,促进了等轴晶粒的形成。晶粒尺寸的细化能够增强硬度也降低磨损率,同时阻碍腐蚀扩散的路径,从而有效降低腐蚀速率。

参考文献 References

- [1] Singh R, Tiwari S K, Mishra S K et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2012, 21: 1539
- [2] Zhao Yanchun(赵燕春), Song Haizhuan(宋海转), Ma Huwen(马虎文) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料

与工程)[J], 2024, 53(1): 102

- [3] Shang Xiaofeng(尚晓峰), Sun Chen(孙 晨), Zhao Yuhui(赵宇辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(12): 3493
- [4] Xue Sa(薛 飒), Wang Qingxiang(王庆相), Liang Shujin(梁书锦) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1943
- [5] Wang Zhaoyi(王兆毅), Lv Yunzhuo(吕云卓), Chen Bingzhi(陈秉智) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2302
- [6] Fang T, Huang F, Qian X Z et al. *Metals*[J], 2024, 14(6): 698
- [7] Ripoll M R, Ojala N, Katsich C et al. *Materials & Design*[J], 2016, 99: 509
- [8] Du J, Wang Y F, Huai J et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2024, 33(11): 5570
- [9] Deng L, Luo J R, Tu J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 872: 145008
- [10] Chen W, Gong C, Jiang P et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 231: 256
- [11] Oh Y, Han C H, Wang M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 853: 156980
- [12] Wang C M, Zeng L M, Ding W C et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 14: 69
- [13] Suh J, Chun Y B, Jin H H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 1002: 175326
- [14] Xu X S, Ding H S, Huang H T et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 11: 2221
- [15] Wang C M, Yu Y, Zhang H et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 5187
- [16] Zadeh M K, Yeganeh M, Shoushtari M T et al. *Synthetic Metals*[J], 2021, 274: 116723
- [17] Alvarez-Vera M, Hdz-Garc H M, Munoz-Arroyo R et al. *Wear*[J], 2023, 524–525: 204811
- [18] Murray J W, Ahmed N, Yuzawa T et al. *Tribology International*[J], 2020, 150: 106392
- [19] Wu J, Cui J P, Zheng Q J et al. *Electrochimica Acta*[J], 2019,

- 319: 966
- [20] Zhang Y, Fan Z, Tian B *et al. Materials Today Communications*[J], 2024, 39: 109269
- [21] Wang X X, Lu Y F, Shi J J *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2025, 157: 112555
- [22] Long Weimin(龙伟民). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(4): 837
- [23] Wilms M B, Rittinghaus S K, Gossling M *et al. Progress in Materials Science*[J], 2023, 133: 101049
- [24] Kim G H, Hong S M, Lee M K *et al. Materials Transactions*[J], 2010, 51(10): 1951
- [25] Mukherjee T, Wei H L, De A *et al. Computational Materials Science*[J], 2018, 150: 304
- [26] Guo E, Shuai S, Lee P D *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 152: 127
- [27] Sokoluk M, Cao C, Pan S *et al. Nature Communications*[J], 2019, 10: 98
- [28] Li H N, Wang K, Xu G P *et al. Materials & Design*[J], 2020, 196: 109146
- [29] Liu X H, Liu Y Z, Zhou Z G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 856: 144010
- [30] Chen L Y, Xu J Q, Choi H *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5: 3879
- [31] Wilms M B, Rittinghaus S K, Gossling M *et al. Progress in Materials Science*[J], 2023, 133: 101049
- [32] Gao Z N, Bu H C, Feng Y *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 71: 37

Effect of Y_2O_3 Content on Microstructure and Properties of Stellite 6 + Y_2O_3 Laser Cladding Layers on Surface of 17-4PH Steel

Shang Xiaofeng^{1,2}, Zhu Qingyong^{1,2}, Jia Ye^{3,4}, He Chen³, Zhao Yuhui³, Zhao Jibin³

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(2. Key Laboratory of Rapid Development & Manufacturing Technology for Aircraft, Shenyang 110136, China)

(3. Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110169, China)

(4. Guangzhou Institute of Industrial Intelligence, Guangzhou 511400, China)

Abstract: In this study, wear-resistant and corrosion-resistant cobalt-based Stellite 6 coating were fabricated on 17-4PH steel by laser cladding with varying Y_2O_3 content (0wt%, 0.3wt%, 0.6wt%, and 0.9wt%). The effects of Y_2O_3 addition on the microstructure, microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of the laser-cladded Stellite 6 samples were investigated. The results indicate that the addition of Y_2O_3 changes the grain structure from coarse columnar grains to fine, uniform equiaxed grains. The sample with 0.6wt% of Y_2O_3 exhibits an average grain size of 54.6 μm , representing a maximum grain refinement of 66.0% compared to the sample without of Y_2O_3 addition. Furthermore, Y_2O_3 particles are mainly dispersed in the interdendritic regions of the Stellite 6 alloy samples, forming a particle layer in front of the dendrite grains, which inhibits grain movement and solute atom diffusion. The sample with 0.6wt% of Y_2O_3 addition shows the highest microhardness, with an average value of 532 HV. Due to the smallest grain size and spacing between Y_2O_3 particles, it also demonstrates the best wear resistance and corrosion resistance performance. Compared to the sample without Y_2O_3 addition, the maximum microhardness increases by 22.6%, the wear rate decreases by 72.2%, the corrosion potential increases by 25.6%, and the corrosion current density decreases by 39.8%.

Key words: Stellite 6; laser cladding; surface strengthening; grain refinement

Corresponding author: Jia Ye, Ph. D., Professor, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110169, P. R. China, E-mail: jiaye@sia.cn