第38卷 第2期	激	光	技	术	Vol. 38, No. 2
2014 年 3 月	LASEJ	R TECH	INOLO	GY	March , 2014

文章编号: 1001-3806(2014)02-0240-06

不锈钢表面激光合金化 $Cr-CrB_2$ 层的腐蚀性研究

张满奎1,孙桂芳1*,张 尉2,刘卫祥2,王 昆1

(1. 江苏大学 机械工程学院,镇江 212013; 2. 江苏联冠科技发展有限公司,张家港 215624)

摘要:为了提高 SUS 304 不锈钢表面的耐磨损、耐腐蚀性能,采用激光表面合金化的方法制备了 Cr-CrB₂ 层, 并进行了理论分析和实验验证,取得了合金化层的组织和物相以及电化学腐蚀性数据。结果表明,合金化层组织 致密、晶粒细小,与基体形成冶金结合,合金化层由奥氏体、马氏体、铁铬固溶体、碳化物和铬硼化合物组成;合金化 层的耐蚀性得到提高,腐蚀速率降低,合金化层的极化曲线具有较长的活化-钝化区间;不锈钢基体发生严重的晶 界腐蚀和点蚀,晶界腐蚀以孪晶晶界腐蚀为主,合金化层表面发生晶粒间的晶界腐蚀,伴有晶粒和晶界处的点蚀现 象,点蚀坑明显小于基体表面的点蚀坑。这一结果对提高 SUS 304 不锈钢表面的耐磨损、耐腐蚀性是有帮助的。

关键词:激光技术;腐蚀;激光表面合金化;SUS 304 不锈钢;Cr-CrB₂ 中图分类号:TG174.445;TG178 文献标志码:A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.02.020

Study on corrosion property of laser surface alloyed Cr-CrB₂ layers on stainless steel

ZHANG Mankui¹, SUN Guifang¹, ZHANG Wei², LIU Weixiang², WANG Kun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Jiangsu Lianguan Science & Technology Development Co. Ltd., Zhangjiagang 215624, China)

Abstract: In order to improve the wear and corrosion resistance of SUS 304 stainless steel, an alloyed layer of $Cr-CrB_2$ was fabricated on SUS 304 stainless steel using laser surface alloying. The datum about microstructure, phases and the corrosion property of the alloyed layer were obtained. Dense and homogeneous structure and fine grains were observed in the alloyed layer. A metallurgical bonding interface was formed between the alloyed layer and the substrate. The alloyed layer consists of austenite, martensite, Fe-Cr, chromium carbide and chromium boride. The alloyed layer shows higher corrosion resistance and lower corrosion rate than the substrate. The polarization curve of the alloyed layer has a long activaton-passivation segment. Intergranular corrosion and pitting in the grains and the grain boundaries are observed for substrate, and intergranular corrosion occurs mainly in the boundary. The alloyed layer shows intergranular corrosion in combination with pitting in the grains and grain boundaries. The size of the pitting in the substrate is larger than that in the alloyed layer. The results have a great help on the improvement of the wear and corrosion resistance of SUS 304 stainless steel.

Key words: laser technique; corrosion; laser surface alloying; SUS 304 stainless steel; Cr-CrB2

引 言

桨叶和筒体是高速混合机的主要结构部件,目 前它们采用奥氏体不锈钢制造,但是奥氏体不锈钢

* 通讯联系人。E-mail: gfsun82@ gmail. com

收稿日期:2013-05-09;收到修改稿日期:2013-06-04

的最大缺点是硬度低、耐磨性差^[1]。尤其是在塑料 改性技术迅速发展的今天,特别是无机刚性粒子的 增韧技术的逐渐成熟,玻璃纤维、玻璃微珠和碳酸钙 等硬质填充剂的使用量越来越大,高速混合机桨叶 和简体的耐磨耐蚀现象更加严重。桨叶和简体的材 料既要有良好的抗腐蚀性能,又要具有极好的耐磨 性能。如果耐磨性能差,严重的磨损不仅会降低高 速混合机的使用寿命,而且这些粉末混入物料中,会 对 PVC等塑料制品造成重金属污染,加速塑料的降 解老化速度^[2]。

磨损和腐蚀都是使材料表面性能退化,这种现

基金项目:中国博士后科学基金特别资助项目 (201104513);国家教育部博士点专项基金资助项目 (20113227120006)

作者简介:张满奎(1986-),男,硕士研究生,现主要从 事激光表面强化剂技术的研究。

象可以通过改善材料表面的微观结构或成分组成得 到解决。因此,在近表面区域制得复合层,而非整体 改性,可以改善表面的耐磨性和耐蚀性而不影响材 料内部固有的韧性等优良特性^[3]。激光表面合金 化技术在提高材料表面耐磨耐蚀性方面表现出良好 的优越性,已广泛应用在铸钢、铸铁和不锈钢等材料 的表面改性中^[48]。

由于高速混合机桨叶和筒体所在的运行环境具 有磨损和腐蚀双重的独特性,因此在粉末选取上,应 考虑到要同时提高桨叶和筒体材料的耐磨损和腐蚀 性。铬具有许多有价值的性能,如高的硬度、强度、 屈服点和耐磨性,还具有高的抗氧化性、耐蚀性,能 提高电阻和导磁率等,而其对塑性、韧性影响又不 大;在所有各种碳化物中,铬碳化物是最细小的一 种,它可均匀地分布在钢体积中,使其具有高的强 度、硬度、屈服点和高的耐磨性^[9-11]。陶瓷材料,尤 其是金属硼化物,可以提高钢的耐腐蚀和磨损性,而 二硼化铬是最耐腐蚀磨损性的硼化物,能抵抗酸、碱 的化学和熔融金属的攻击,使其非常适合作为涂层 材料^[12-13]。

基于 Cr 和 CrB₂ 粉末优异的耐磨和耐蚀性特 点,采用连续波高功率激光器在 SUS 304 不锈钢基 体上进行激光表面合金化 Cr 和 CrB₂粉末试验。本 研究的前期工作已经表明,激光表面合金化得到的 Cr-CrB₂ 合金化层具有良好的耐磨性能,本文中着重 分析该合金化层的腐蚀性能:采用电化学工作站对 合金化层和不锈钢基体进行腐蚀试验,测量其电化 学腐蚀参量,采用扫描电子显微镜分析试样的腐蚀 形貌,探讨其腐蚀机制。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验基体采用高速混合机的简体材料——SUS 304 不锈钢板,其化学组成见表1。选用的合金粉为 商用 Cr 和 CrB₂,其粒度约为 300 目,质量分数分别 为0.99 和0.95。

Table 1 Chemical composition (mass fraction) of SUS 304 stainless steel

w(C)	w(Cr)	w(Ni)	w(Mn)	-w(Si)	<i>w</i> (P)	w(S)	w(Fe)
≤0.0007	0.17~0.19	0.08~0.11	≤0.02	≤0.00753	≤0.00035	≤0.0003	balance

1.2 试验方法

采用线切割将不锈钢板加工成尺寸为40mm× 15mm×10mm的试样,柴油和酒精清洗后,最终经 800号砂纸打磨平整,去掉氧化层,再经酒精超声波 清洗。将按质量比为4:1 混合均匀的 Cr 粉和 CrB₂ 粉与一定量的环氧树脂系胶粘结剂混合,用刷子将 其均匀地涂在试样上,涂层在室温下自然风干凝固 后,采用砂纸打磨到厚度约0.75mm。采用上海团 结普瑞玛激光设备有限公司生产的4kW 连续波 CO₂激光波长为10.6μm,光斑尺寸为6mm×2mm, 氩气作为保护气体,激光功率为2.5kW,扫描速率 为20mm/s,激光扫描轨迹搭接率为50%,扫描沿光 斑尺寸为2mm的方向进行。

激光扫描完毕后,沿垂直于激光扫描路径的方向截取试样,经镶嵌、打磨、抛光和清洗后,采用王水甘油(V(HCl):V(HNO₃):V(C₃H₈O₃)=25:10:30)进行浸蚀,制成金相试样。采用光学显微镜(optical microscope,OM)进行合金化层显微组织观察。利用X射线衍射仪(X-ray diffractometer,XRD)分析合金化层相组成,X射线衍射仪采用铜靶,扫描角度20范围为30°~120°,扫描速率为1°/min。

1.3 电化学试验

采用天津市兰力科化学电子高技术有限公司生产的 LK2005A 型电化学工作站对合金化层和不锈钢基体试样进行电化学腐蚀试验。采用线性扫描伏安法测得电化学腐蚀的极化曲线数据,扫描采用宽电压范围:-2V~3V,扫描速率为5mV/s。所得电流和电压数据经计算机采集后,利用 ORIGIN 软件拟合,获得相应的电化学参量。所用腐蚀介质是质量分数为0.036 的盐酸溶液,极化曲线的测定采用三电极体系:参比电极是带有鲁金毛细管的饱和甘汞电极,鲁金毛细管距研究电极 1mm~2mm,所用的介质不除氧,辅助电极为铂(Pt)电极,不锈钢试样和合金化层为工作电极。

合金化层和基体在电化学腐蚀前均经过由粗到 细的砂纸打磨,最后抛光。将铜线焊在试样的背面, 用环氧树脂胶涂封,露出5mm×5mm的待腐蚀面, 制成工作电极。在腐蚀前,工作电极均经过无水酒 精超声波清洗,为保证试验条件的一致性,每个试样 的腐蚀试验均采用新鲜的盐酸溶液,并使用去离子 水冲洗参比电极和辅助电极。去除电化学腐蚀后的 试样表面的环氧树脂,在扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)下观察腐蚀面的腐蚀情

242

光技术

激

况。

2 试验结果与分析

2.1 组织及物相分析

图1为合金化层的横截面光学显微照片,可以 看出,合金化层可大致分为底、中、上三部分,各部分 组织均不相同,这是由于熔池中温度场分布不同,组 织的形成受到热流因素的控制程度不同。靠近基体 处的涂层底部为胞柱状结构组织,且垂直于界面生 长,晶粒细小。这是由于凝固初期,界面结合处温度 梯度 G 较大,而冷却速率 R 较小,由凝固理论可知, 在此处先形成平面晶,随着时间的推移,温度梯度逐 渐下降,平面晶转变为胞柱状晶。晶粒的生长具有 一定的方向性是由于液体与固体中存在正的温度梯 度,晶粒便以平行于合金熔池最大的散热方向(即 垂直于界面方向)生长,便出现了垂直于界面方向 生长的胞柱状晶。



Fig. 1 OM micrographs of the cross-section microstructure of the alloyed layer

在涂层中部和上部出现了大量的枝晶组织。在 涂层中部散热主要是通过基材一侧,晶粒只沿最大 的散热方向生长,熔池中的液体在保护气体引起的 对流散热及已凝固的层和基体热传导的多重作用 下,晶粒的生长方向性不是非常明朗,但也具有一定 的方向,参考文献[14]中也发现了同样的现象。在 涂层上部,由于此处的温度梯度 *G* 最低,熔池上部 散热有多种渠道,如基体、周围环境等,所以该区散 热具有多方向性,只要某一微区晶体的择优取向与 该区的散热方向一致,该晶体即可长大,故得到的树 枝晶方向紊乱。由图 1b 还可以看出,合金化层与基 体形成了良好的冶金结合。

由图 2 所示的合金化层的 XRD 图谱可以看出, 合金化层中存在奥氏体、马氏体、铁铬固溶体、碳化 物和铬硼化合物。没有发现 CrB₂,这说明在激光合 金化过程中 CrB₂全部熔化。Fe-Cr 相的出现与前人 的研究结果一致^[15]。Cr₂B 的存在是因为在激光扫 描过程中,Cr-CrB₂经历了熔化和非均衡的共晶凝固 现象,在这个过程中,由于铬的过饱和作用,形成了





2.2 极化曲线分析

图 3 为不锈钢基体和合金化层在质量分数为 0.036 的 HCl 溶液中的极化曲线。图中,横坐标为 电极电位,其参比电极为饱和甘汞电极。自腐蚀电 位 *E*_{cor}、击穿电位 *E*_b、致钝电位 *E*_{p,p}、致钝电流密度 *i*_{p,p}以及采用塔菲尔外推法获得的自腐蚀电流密 *i*_{cor} 等电化学参量如表 2 所示。



Fig. 3 Polarization curves of substrate and the alloyed layer in HCl solution (mass fraction of 0.036)

Thale 2 $E_{\rm corr}$, $i_{\rm corr}$, $E_{\rm p,p}$, $i_{\rm p,p}$, $E_{\rm b}$ of substrate and the alloyed layer in HCl solution

polarization	$E_{\rm corr}$	$i_{ m corr}$ /	$E_{\rm p,p}/$	<i>i</i> _{p,p} /	$E_{\rm b}/$
curves	mV	$(\mu A \cdot cm^{-2})$	mV	$(\mu A \cdot cm^{-2})$	mV
substrate	- 449	315	—	—	—
alloyed layer	- 429	245	-212	3003	-42

从图3的极化曲线可以看出,相对于不锈钢基体,合金化层的自腐蚀电位 *E*_{cor}向正向移动,表明合金化层的耐蚀性得到提高。表2中的自腐蚀电流密度 *i*_{cor}显示,合金化层的自腐蚀电流密度较基体的自腐蚀电流密度小,表明合金化层的腐蚀速率有了较大的降低。合金化层耐蚀性的提高可归因于激光加工对组织和相成分及其含量的改变^[17]、大量合金元素铬的加入以及激光表面合金化产生的晶粒细化效果(见图4a和图4b)。铬作为合金元素添加后,促使其内部的矛盾运动向有利于抵抗腐蚀破坏的方面

第38卷 第2期





发展:一是铬使铁基固溶体的电极电位提高;二是铬 吸收铁的电子使铁钝化^[18],细晶强化使表面化学成 分和结构都高度均匀,避免了平衡凝固过程中产生 的成分起伏和偏析,因而具有较高的耐蚀性能。

由图 3 中的阳极极化曲线可以看出,随着电极 电位的增加,不锈钢基体(曲线 a)的极化曲线在电 位达到 – 336mV 时开始变得平缓,之后没有经过钝 化过渡区,直接进入微弱的钝化区,电位在 – 306mV 之后自腐蚀电流密度开始迅速上升进入过钝化区。 这是因为点蚀和晶间腐蚀的发生,不锈钢表面没有 来得及钝化就遭到了腐蚀破坏。因为奥氏体钢的不 锈性主要在于其表面形成的钝化膜(主要是 Cr₂O₃),这种钝化膜可以防止化学试剂的侵蚀^[19]。 但是本研究中用的腐蚀溶液盐酸是非氧化性酸, Cl⁻的存在不利于氧化膜的生产和维护,同时更加 剧了对材料的侵蚀攻击作用,导致材料表面腐蚀比 较严重。由图 4c 和图 4d 可知,基体试样表面出现 严重的晶间腐蚀和点蚀现象。

合金化层的极化曲线(曲线 b)在电位达到 -212mV时(见图3中点 C 处),电流密度达到 3003μA/cm²,之后电流密度急剧下降,此点表示极 化曲线活化区(BC 段)的结束,极化过程开始进入 钝化过渡区(CD 段)。在电位达到-42mV时(见图 3中点 D 处),电流密度降到 809μA/cm²,之后极化 曲线斜率又快速增大,电流密度急剧增大,表示腐蚀 进入过钝化区(DE 段)。该极化曲线没有出现明显 的钝化区,表明合金化层在活化-钝化过渡结束后没 有维持钝化状态,就受到腐蚀破坏,这种现象表明材 料的耐点蚀能力较低。由图4c中也可以看出,腐蚀 面上存在大量的点蚀坑。

合金化层极化曲线的活化区(BC 段)较长,使得几乎不存在的钝化区也比较靠后。钝化现象的一

种方式是在某一种腐蚀介质中,金属会被严重腐蚀的情况下,当外加电流使其阳极极化,电位达到一定 值后,金属的腐蚀速度迅速下降,并且在稳定状态下 保持在一定的电位范围内,腐蚀速度低,称之为"阳 极钝化"或"电化学钝化"^[18]。本试验中所用的 HCl 腐蚀性较强,故活化区发展充分,直到外加相当高的 电位时才有可能使其发生钝化,又因介质中所含高 浓度的 Cl⁻对钝化膜不断进行攻击,使腐蚀面不断 发生钝化→活化→再钝化→再活化的过程,同时腐 蚀电流密度处于较高的水平。合金化层极化曲线的 钝化区间相当短,也是因为 Cl⁻的作用,Cl⁻最易使 钝化膜破坏,且这种破坏不是使钝化膜全面熔解,而 是使钝化膜局部破坏,从而引起局部腐蚀。

2.3 腐蚀机理分析

不锈钢基体腐蚀面的 SEM 照片如图 4a、图 4b 所示,其表面发生晶界腐蚀和点蚀,该处的晶界腐蚀 包括奥氏体晶粒晶界和孪晶晶界的晶界腐蚀,以孪 晶晶界腐蚀为主,且奥氏体晶粒的晶界腐蚀并没贯 穿整个晶界,只是发生在晶界部分有缺陷的地方。 点蚀发生在晶粒和晶界上,但主要以晶界处为主。 严重的孪晶晶界腐蚀可以归因于晶界处出现的碳化 物和其它杂质以及奥氏体钢在加工后出现的位错、 空位等缺陷,这些碳化物和其它杂质在电化学腐蚀 过程 中起到 阴极 的 作 用,加速腐蚀的发生。 DONG^[20]的研究表明,冷轧变形后的 304 奥氏体不 锈钢晶间腐蚀敏感性增大,也即其抗晶间腐蚀能力 下降。腐蚀面积较多的孪晶晶界腐蚀现象也佐证了 电化学腐蚀极化曲线中阳极极化中出现的弱钝化阶 段的现象。

合金化层腐蚀面的 SEM 照片如图 4c、图 4d 所 示,合金化层表面的腐蚀为点蚀和晶界腐蚀,其中晶 界腐蚀占主要形态。在晶粒和晶界上均发现有点蚀 小坑(如图 4c 中的箭头所示),但是晶界处的点蚀 坑数目多于晶粒上的点蚀坑数目。这些腐蚀坑均比 不锈钢表面的腐蚀坑小,晶界腐蚀总伴随着点蚀的 出现。晶界处存在的大量如图 4d 中点 1 所示的物 质,从图 4d 中点 1 处的能谱分析(energy dispersive spectrometer,EDS)成分检测(见图 5)也可以看出, 这些物质含有 C,Cr,Fe 和 Ni 元素,表明这些物质是 碳化物。这些物质与晶粒间存在不同程度的间隙 (如图 4d 箭头所示)。这些间隙的形成可以用贫镕 理论来解释:一些碳化物析出会消耗晶界处大量的 铬,导致晶界周围的铬含量低于钝化所需的限量,贫 技

激

光

Fig. 5 EDS pattern of the spot in Fig. 4

铬区随即形成,破坏了表面的钝态,晶界周围的电位 下降,更低于碳化物的电位;而由于晶粒仍维持高电 位的钝态,这样便形成了以晶粒和碳化物为阴极,晶 界处为阳极的钝化-活化短路电偶腐蚀电池,该电池 具有大的阴极(晶粒)与小的阳极(晶界的贫铬区) 的面积比,晶界活性电流密度很大,晶界处的材料在 这种情况下发生严重的阳极溶解。结果在贫铬的晶 界发生晶间腐蚀。

图 4c 中箭头所示点蚀坑的形成可能是由于试 样表面钝化膜的不均匀性,在钝化金属的组织中夹 杂有其它化合物,金属表面在夹杂物处的钝化膜比 较薄弱,溶液中的 Cl⁻也很容易吸附在这些缺陷处, 在活性阴离子 Cl⁻的作用下,此处钝化膜的成分和 性质发生变化,使该钝化膜处的溶解速度远大于其 它没有吸附或吸附很少 Cl⁻的表面,从而形成小孔 腐蚀的活性点,腐蚀小孔就优先在这些局部表面形 成。这些微孔呈现亚稳定状态,孔内会发生阳极反 应:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$
 (1)

$$\operatorname{Cr} \to \operatorname{Cr}^{3+} + 3e$$
 (2)

孔外发生阴极反应:

$$2\mathrm{H}^{+} + 2e \longrightarrow \mathrm{H}_{2} \uparrow \qquad (3)$$

由于点蚀的发展过程具有自加速作用,蚀坑会 快速增加,最终导致较大的点蚀破坏。这些点蚀坑 的出现也可能是如下原因:有杂质存在于此,在电化 学腐蚀过程中晶粒作为大阴极,杂质周围晶界处作 为小阳极,该阳极电位低于晶粒,也低于此处的杂 质,构成腐蚀电池,阳极发生溶解,使得杂质和晶粒 相分离。结果杂质从晶界处脱落,留下一小坑。

3 结 论

在 SUS 304 不锈钢表面采用激光表面合金化的 方法制备了 Cr-CrB₂ 合金化层,对合金化层的组织、 物相和腐蚀性进行了分析,结果表明:合金化层组织 致密、晶粒细小,与基体形成冶金结合,合金化层由 奥氏体、马氏体、铁铬固溶体、碳化物和铬硼化合物 组成。电化学腐蚀试验表明合金化层的耐蚀性较不 锈钢基体提高,腐蚀速率降低,其极化曲线具有较长 的活化-钝化区间。不锈钢基体发生严重的晶界腐 蚀和点蚀,晶界腐蚀以孪晶晶界腐蚀为主,合金化层 表面发生晶粒间的晶界腐蚀,伴有晶粒和晶界处的 点蚀现象,点蚀坑尺寸明显小于基体表面的点蚀坑 尺寸。本研究为解决混合机桨叶和简体耐磨性耐蚀 性低的问题提供了一种有效的方案。

- LI P, SUN G F, ZHANG W, et al. The failure and enhancing techniques for blade of high-speed mixing machine [J]. Pastics, 2011,40(6):61-64 (in Chinese).
- [2] HU X M, ZHANG W. Discussion for the problems in the structure design of plastics mixer [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(2): 32-35 (in Chinese).
- [3] MAJUMDAR J D, CHANDRA B R, MANNA I. Laser composite surfacing of AISI 304 stainless steel with titanium boride for improved wear resistance [J]. Tribology International, 2007, 40 (1): 146-152.
- [4] TIAN Y Sh, CHEN Ch Zh, WANG D Y, et al. Analysis of the growth mechanism of TiC crystal and the mechanical properties of the laser alloyed layer on the surface of pure titanium [J]. Laser Technology, 2005, 29(2): 113-115(in Chinese).
- [5] SUN G F, ZHOU R, LI P, et al. Laser surface alloying of C-B-W-Cr powders on nodular cast iron rolls[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8/9): 2747-2754.
- [6] HAN T, WANG A H, PENG J, et al. Submicron MC-type reinforced coating produced by laser alloying [J]. Laser Technology, 2012, 36(4): 441-444 (in Chinese).
- [7] ANANDAN S, PITYANA S, DUTTA M J. Structure-property-correlation in laser surface alloyed AISI 304 stainless steel with WC + Ni + NiCr [J]. Materials Science and Engineering, 2012, A536 (11):159-169.
- [8] NATH S, PITYANA S, DUTTA M J. Laser surface alloying of aluminium with WC + Co + NiCr for improved wear resistance [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(15): 3333-3341.
- [9] ZHONG M L, LIU W J, ZHANG H J. Corrosion and wear resistance characteristics of NiCr coating by laser alloying with powder feeding on grey iron liner[J]. Wear, 2006, 260(11/12): 1349-1355.
- [10] HEYDARZADEH S M, EBRAHIMI M, GHASEMI H M, et al. Microstructural study of surface melted and chromium surface alloyed ductile iron [J]. Applied Surface Science, 2012, 258 (19): 7348-7353.
- [11] SHAN J G, REN J L, DING J Ch, et al. Microstructure and wear resistance of Cr powder alloying layers on cast iron[J]. Laser Technology, 2004, 28(1): 1-4 (in Chinese).
- [12] JORDAN L R, BETTS A J, DAHM K L, et al. Corrosion and passivation mechanism of chromium diboride coatings on stainless steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(5): 1085-1096.

2014年3月

第38卷 第2期

- [13] KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, PIERSON J F, PE-TRZHIK M I, et al. Effect of nitrogen partial pressure on the structure, physical and mechanical properties of CrB₂ and Cr-B-N films[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(8): 2675-2680.
- [14] LI G, LIU L, HOU J Y, et al. Study on microstructure and performance of laser cladding Ni-Zr-Nb-Al amorphous composite coating[J]. Laser Technology, 2011, 35(2): 185-188 (in Chinese).
- [15] COSTA L, LANSFORD K, RAJPUT D, et al. Unique corrosion and wear resistant identification tags via LISI[™] laser marking [J]. Surface & Coating Technology, 2009, 203 (14): 1984-1990.
- [16] RAJPUT D, LANSFORD K, COSTA L, et al. Molybdenum-onchromium dual coating on steel[J]. Surface and Coatings Tech-

nology, 2009, 203(9): 1281-1287.

- [17] YUE T M, YU J K, MAN H C. The effect of excimer laser surface treatment on pitting corrosion resistance of 316LS stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(1): 65-71.
- [18] NIU Sh R. The research of electrochemical corossion resistance of stalnless steels[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010: 31-32 (in Chinese).
- [19] LLEWEUYN D T, HUDD R C. Steels: metallurgy and applications[M]. Oxford, UK: Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1998;321.
- [20] DONG H L. The effect of deformation on microstructure and properties of 304 austenitic stainless steel [D]. Nanjing: Nanjing University of Seienee & Technology, 2010: 28-29 (in Chinese).

C. HANK