

文章编号: 0258-7025(2001)09-0860-05

## 激光熔覆钴基合金组织及其抗腐蚀性能\*

张松<sup>1,2</sup> 张春华<sup>1</sup> 孙泰礼<sup>1</sup> 文效忠<sup>3</sup> 吴维炎<sup>2</sup> 王茂才<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 沈阳工业大学 沈阳 110023; <sup>2</sup> 中国科学院金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016; <sup>3</sup> 香港理工大学 香港)

**摘要** 采用 CO<sub>2</sub> 激光在 2Cr13 不锈钢表面熔覆 Co 基合金, 对熔覆层的组织结构及腐蚀性能进行了研究。结果表明, 选择合适的激光辐照工艺参数, 可获得性能优异的 Co 基合金熔覆层。熔覆层的组织为极其细密的枝晶组织, 由于熔覆层富含 Co, Cr 等合金元素, 因而与 2Cr13 不锈钢相比, 同一电位下 Co 基合金在 23℃ 3.5% NaCl 盐溶液中腐蚀电流密度减小一个数量级。PbSO<sub>4</sub> 盐热腐蚀试验结果表明, 大量的 Co, Cr 促进了 CoO, CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 致密保护膜的形成, 因而熔覆层表现出优异的高温腐蚀性能。

**关键词** 激光熔覆, 钴基合金, 抗腐蚀性能

**中图分类号** TN 249 **文献标识码** A

### Study on Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Cladding Co-based Alloy

ZHANG Song<sup>1,2</sup> ZHANG Chun-hua<sup>1</sup> SUN Tai-li<sup>1</sup>

H. C. Man<sup>3</sup> WU Wei-tao<sup>2</sup> WANG Mao-cai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023

<sup>2</sup>State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

<sup>3</sup>Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong

**Abstract** Surface on 2Cr13 stainless steel was clad with Co-based alloy using a high power carbon dioxide laser. The microstructure and the constituent phases and corrosion resistance of the clad layer were investigated. The results show that if laser treating parameters were appropriate, the microstructure of clad layer would be very fine and its corrosion resistance is the best. The corrosion resistance was also improved as reflected by a reduction in the current density of least one order of magnitude as compared with the as-received 2Cr13 stainless steel specimen at the same potential. The improvement in corrosion resistance is due to the increase in Co and Cr content in the clad layer. Under the condition of high temperature PbSO<sub>4</sub> salt corrosion, high Co content promoted the formation of fine CoO, CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The fine dendritic structure and the Co-based alloy oxides help to retard the penetration rate of the sulphur ion which induces the intergranular corrosion.

**Key words** laser cladding, Co-based alloy, corrosion resistance

激光熔覆是改善金属材料表面性能的有效手段之一, 近 20 年来获得了迅速的发展<sup>[1-5]</sup>, 目前常用的熔覆材料主要有 Ni 基, Co 基和 Fe 基合金粉末等。由于 Co 基合金在常温和高温下具有良好的耐磨耐蚀性能, 在工业界获得了广泛的重视。

应用于飞机、轮船、工业燃气轮机以及动力腐蚀

系统高温部件的结构金属材料, 其工作温度最高可达 900~1000℃, 且硫酸盐腐蚀严重, 因而要求这类结构材料具有较高的组织稳定性和常温及高温腐蚀性能。CoCrW 类合金, 如 CoCrBSi 常用作此类保护涂层。

近年来关于 Ni 基高温合金, Ni-Cr 合金, 热障涂层在高温硫酸盐中的腐蚀行为和电化学腐蚀机制的研究已有许多报道<sup>[6-9]</sup>, 但有关激光熔覆 Co 基耐蚀合金腐蚀行为和机制的研究报道较少。本文以气轮机叶片常用材料 2Cr13 不锈钢为基材, 在其表面激光熔覆 Co 基耐蚀合金, 研究其组织结构、常温腐蚀及高

\* 中国科学院金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目, 部分实验工作在香港理工大学完成。

收稿日期: 2001-02-05; 收到修改稿日期: 2001-04-09

温热腐蚀性能。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

基材为 2Cr13 马氏体不锈钢,其化学成分(wt-%)为: C 0.16~0.24, Cr 12~14, Si ≤ 0.6, Mn ≤ 0.6, S ≤ 0.03, P ≤ 0.03, Fe 余量。熔覆用 Co 基合金粉末为工业纯,其平均粒度为 43~104 μm,合金粉末的化学成分(wt-%)为: Cr 14; Ni 13; W 3; Mo 4; Fe 3; Si 2.5; B 2; C 0.8; Co 余量。

### 1.2 激光熔覆处理

2Cr13 钢试样表面经喷砂处理,超声波清洗后,采用 SFP-4/n 型中压金属粉末喷嘴,将合金粉末均匀地喷涂于试样表面,预置合金粉末厚度 0.5 mm。图 1 为 Co 基合金粉末火焰喷涂层组织形貌。

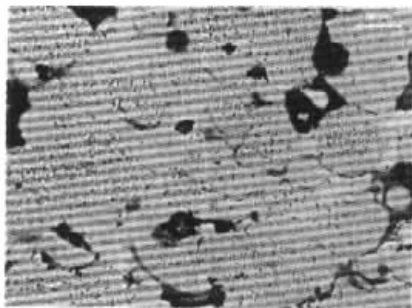


图 1 合金粉末火焰喷涂层组织形貌

Fig. 1 Morphology of flame spraying of alloy powder

采用横流连续波 2 kW CO<sub>2</sub> 激光器进行激光熔覆处理,工艺参数为:输出功率 1.5 kW,扫描速度 9 mm/s,光斑直径 4 mm,搭接率 50%,保护气 Ar 流量 10 L/min。

### 1.3 常温电化学腐蚀试验

电化学腐蚀试验样品的尺寸均为 12 mm × 12 mm × 6 mm,样品的 12 mm × 12 mm 表面进行激光熔覆处理,试验前试样的熔覆面磨制成金相样品。

利用 PARC273 型恒电位仪测定激光熔覆样品及基材的电化学极化曲线,测量体系符合 ASTM G61-86 标准<sup>[10]</sup>,采用这一体系评价激光熔覆层的电化学腐蚀性能。腐蚀介质为 3.5% NaCl 水溶液,恒温 23 ± 1℃。电化学腐蚀性能测量体系采用饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,两根并联的石墨棒作辅助电极,待样品在介质中静置 3 min,体系稳定后测定电化学

极化曲线。初始电位设定为低于阳极腐蚀电位 200 mV,电位扫描速率为 1 mV/s。

### 1.4 高温热腐蚀试验

高温热腐蚀试验样品尺寸为 18 mm × 12 mm × 6 mm,样品的 6 个面全部进行激光熔覆处理,各个面均磨制成金相样品,清洗干燥后埋入盛装在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚中的粉末状 PbSO<sub>4</sub> 盐中,而后将装有样品的陶瓷坩埚放入全自动保温电炉中进行热腐蚀试验。

采用扫描电镜(SEM/EDX),光学显微镜(OM),X射线(XRD)对样品的组织结构及成分进行分析测试。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 Co 基合金激光熔覆层的组织结构

图 2 为激光熔覆样品截面示意图。在激光熔覆处理过程中,Co 基合金与 2Cr13 钢基材之间具有良好的浸润性,熔覆层与基材间的稀释率可用下式表示

$$DR = (D - t)/D$$

其中  $D$  为熔池的熔化总深度,  $t$  为熔覆层厚度。

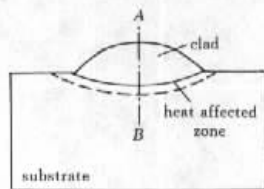


图 2 激光熔覆样品截面示意图

Fig. 2 Schematic diagram showing cross section of laser cladding specimen

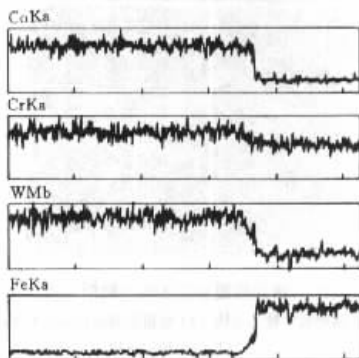


图 3 Co 基合金熔覆层截面元素分布

Fig. 3 Elemental elementary analysis cross section of laser cladding specimen

在本试验条件下,激光熔覆层最大熔深为 0.49 mm,宽度为 3.78 mm,基体熔化深度 0.047 mm,选择合适的激光处理工艺参数可获得稀释率为 8%~10%的 Co 基合金激光熔覆层,较低的稀释率将有利于改善熔覆层的腐蚀性能。图 3 为 EDX 沿图 2 中 AB 线分析 Co 基合金熔覆层截面主要元素的线分布。

激光熔覆 Co 基合金层的显微组织为均匀细小的枝晶和多元共晶的混合组织,熔覆层与基材界面处有一条合金元素交互扩散结合带,说明 Co 基合金熔覆层与 2Cr13 钢基材间形成了良好的冶金结合。熔覆层合金晶粒优先形成于微熔基材的交界面,并沿热流方向向熔区表面凝固生长,最终呈现为有一定方向性的细小枝晶和多元共晶的混合组织。为获得大面积的激光熔覆层,需进行连续扫描熔覆搭接处理,因而

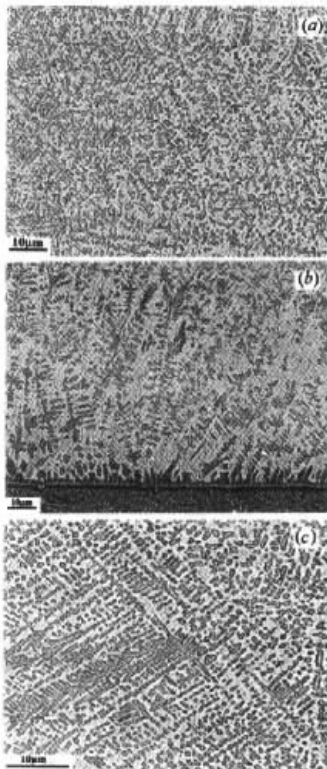


图 4 激光熔覆层各区域的组织形貌

- (a) 熔覆层的枝晶结构;(b) 熔覆层和基材间的界面;  
(c) 搭接区的枝晶结构

Fig. 4 Microstructure of the Co-base laser cladded layer

- (a) dendritic structure of the cladded layer;  
(b) the interface between the cladded layer and the substrate;  
(c) dendritic structure of the overlapping region

产生一扫描搭接带,搭接区的组织与熔区中心处的组织略有差异,其枝晶组织呈现为沿不同冷速方向生长的枝晶。图 4 为激光熔覆层各区域的组织形貌。X 射线衍射分析表明,Co 基合金激光熔覆层组织主要是由  $\alpha$ -Co 过饱和固溶体, CrB,  $Co_3B$ ,  $M_{23}(CB)_6$ ,  $M_6C$  和少量的  $\mu[(CoCr)_7W_6]$  相组成。

## 2.2 常温电化学腐蚀性能

图 5 为 2Cr13 不锈钢基材及激光熔覆样品在 23℃ 3.5% NaCl 腐蚀介质中的电化学阳极极化曲线。可以看出,与基材 2Cr13 钢样品相比,激光熔覆样品具有更正的腐蚀开路电位 (Co 基合金  $E_{corr} = -364.6$  mV; 2Cr13  $E_{corr} = -565.1$  mV); 在同一电位情况下,Co 基合金激光熔覆样品的腐蚀电流密度减小一个数量级。由电化学腐蚀原理可知,腐蚀速率与腐蚀电流成正比,说明在该腐蚀体系下 Co 基合金激光熔覆层腐蚀的动力学阻力因素增大,熔覆层中富含大量的 Co, Cr 等合金元素,有效地改善了其电化学腐蚀性能。

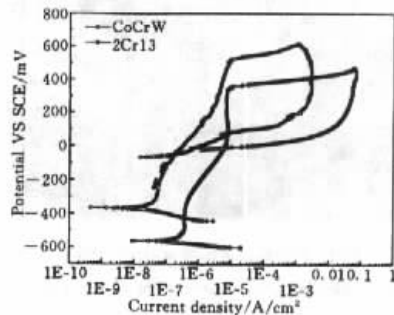


图 5 样品在 23℃ 3.5% NaCl 溶液中电化学阳极极化曲线  
Fig. 5 Potentiodynamic anodic polarization curves of the laser cladded and untreated specimens (in 3.5% NaCl solution)

## 2.3 高温热腐蚀性能

将激光熔覆 Co 基合金及基材 2Cr13 钢样品埋入盛装在  $Al_2O_3$  坩埚中的  $PbSO_4$  盐中,确定热腐蚀试验时间为 24 h,改变腐蚀温度,研究样品的热腐蚀行为。图 6 为腐蚀时间为 24 h,样品的热腐蚀深度随温度的变化曲线。可以看出,无论是 2Cr13 钢,还是激光熔覆 Co 基合金样品,其腐蚀深度均随腐蚀温度的升高而呈增大趋势,但 2Cr13 激光熔覆 Co 基合金后,其腐蚀深度明显减小,耐  $PbSO_4$  盐热腐蚀性提高 3 倍以上。

X 射线衍射分析表明,在 900℃  $PbSO_4$  盐中腐蚀

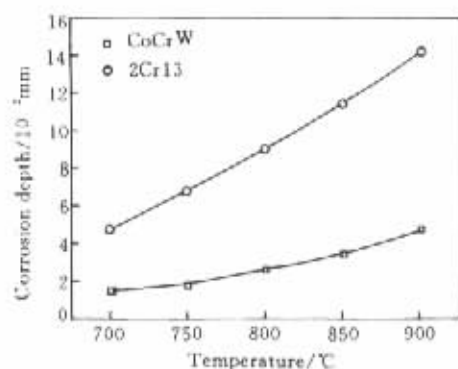


图 6 热腐蚀深度随温度变化曲线

Fig. 6 Hot corrosion depths at different testing temperature at 24 h's duration

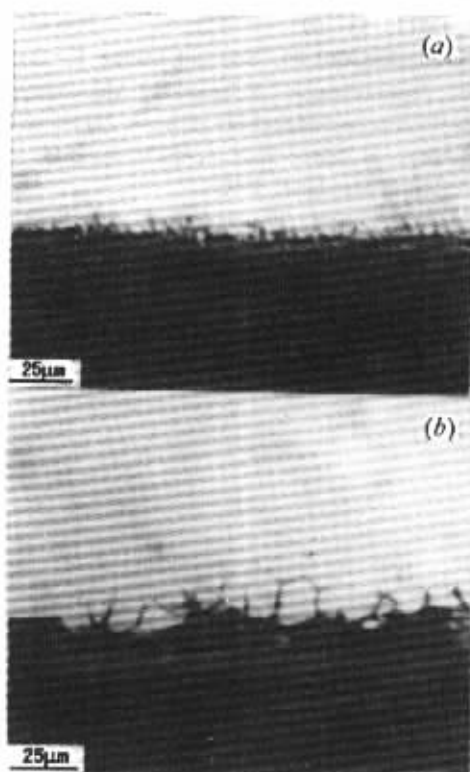


图 7 热腐蚀样品截面形貌

Fig. 7 Cross section of the hot corroded specimen and distribution of the S element in 24 h's, 800°C

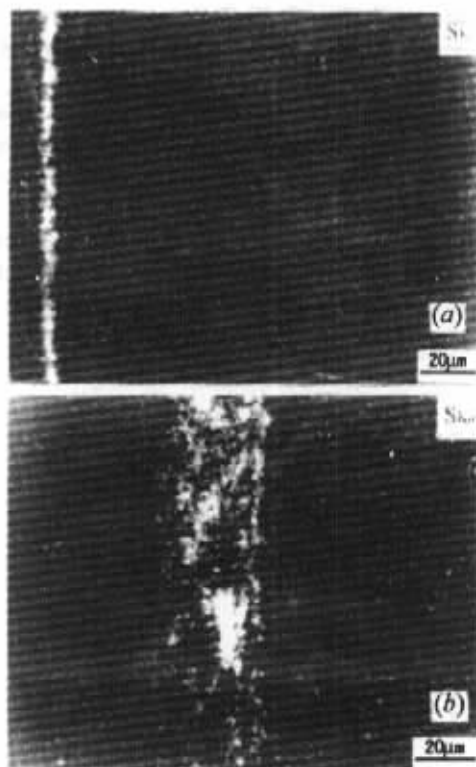


图 8 热腐蚀样品截面 S 元素面分布

(a) CoCrW 激光熔覆层; (b) 2Cr13 衬底

Fig. 8 S elementary analysis cross section of the hot corroded specimen

(a) CoCrW laser clad layer; (b) 2Cr13 substrate

先形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护膜, 当其破裂后, O, S 元素沿晶界向内扩散, 形成低熔点、不稳定的硫化物, 导致晶界弱化, 进而造成剥落式破坏。图 8 为热腐蚀样品截面 S 元素面分布, 2Cr13 钢腐蚀截面 S 元素分布在较宽的范围, 而激光熔覆 Co 基合金截面腐蚀层中 S 元素分布在较窄的范围内, 说明 Co 的氧化物能有效地阻止 S 的扩散。T. Sims 在其试验中也发现: 1000°C 以下, S 在 Co 中的扩散速度比在 Ni 中的扩散速度慢两个数量级<sup>[11]</sup>。同时, 由于激光熔覆 Co 基合金组织为细小枝晶和多元共晶组织的混合物, 腐蚀首先在枝晶边界及其共晶组织碳化物的边界进行, 大量 Co 的存在和细密的枝晶, 限制了 S 向纵深扩散, 因而具有较高的耐腐蚀性能。

35 h, 2Cr13 钢的腐蚀产物为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCrO}_4$  和  $\text{FeS}$ ; 激光熔覆 Co 基合金样品的热腐蚀产物为:  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , 而  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{PbCrO}_4$  为主要组成相。SEM 观察发现, 经  $\text{PbSO}_4$  盐热腐蚀后, 2Cr13 钢和激光熔覆 Co 基合金样品的腐蚀形貌均为沿晶腐蚀, 图 7 为样品热腐蚀后截面形貌。腐蚀过程中, 样品表层中的 Cr 优

### 3 结 论

1) 选择合适的激光辐照工艺参数, 在 2Cr13 不锈钢表面可获得低稀释率的、与基材结合良好的 Co 基合金熔覆层。熔覆层的组织为极其细密的枝晶组织, 其主要组成相为  $\alpha$ -Co 过饱和固溶体,  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{M}_{23}$

(CB)<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C 及少量的 (CoCr)<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 等相。

2) 2Cr13 不锈钢表面激光熔覆 Co 基合金, 熔覆层的自腐蚀电位明显正移, 同一电位下腐蚀电流密度减小一个数量级, 提高了基材在 3.5% NaCl 盐溶液中的电化学腐蚀性能。

3) 由于 Co 能促进 CoO 及 CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 连续致密保护膜的形成, 并能抑制 S 的扩散, 因而与 2Cr13 不锈钢相比, 激光熔覆 Co 基合金在 PbSO<sub>4</sub> 盐中高温热腐蚀性能明显提高。

### 参 考 文 献

- 1 A. Kar, J. Mazumder. One-dimensional diffusion model for extended solid solution in laser cladding. *J. Appl. Phys.*, 1987, 61(7):2645~2655
- 2 S. Zhang, J. P. Zhu, C. X. Tan. Laser coating of Ni based-WC alloy on 15MnV steel. *Materials Science Progress (材料科学进展)*, 1990, 4(2):168~173 (in Chinese)
- 3 D. W. Zhang, T. C. Lei, J. G. Zhang *et al.*. Effects of heat treatment on microstructure and erosion properties of laser surface-clad Ni-base alloy. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 115(2):176~183
- 4 S. Zhang, W. T. Wu, M. C. Wang *et al.*. Laser induced TiC particle reinforced composite layer on Ti6Al4V and their microstructural characteristics. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* (中国有色金属学报), 2000, 10(1):6~8 (in English)
- 5 Zhang Song, Chen Jiang, Wang Maoai *et al.*. Study of cracking sensitivity of clad layers induced by multi-irradiation of a YAG-pulsed laser. *Chinese J. Lasers (中国激光)*, 1999, A26(4):362~366 (in Chinese)
- 6 J. K. Jong, M. C. Seng. Hot corrosion resistance of Ni and Ni-base superalloys. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15:19~22
- 7 Y. Longa-Nava, Y. S. Zhang, R. A. Rapp. Hot corrosion of Nickel-Chromium and Nickel-Chromium-Aluminum thermal-spray coatings by sodium sulfate-sodium metavanadate salt. *Corrosion Science*, 1996, 52:680~689
- 8 G. Navas, L. Vitoria. Laboratory and field corrosion behavior of coatings for turbine blades. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94-95:161~167
- 9 N. Otsuka, R. A. Rapp. Effects of chromate and vanadate anions on the hot corrosion of preoxidized Ni by a thin fused Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> film at 900°C. *Journal of Electrochemical Society.*, 1990, 137(1):53~60
- 10 ASTM Standard G61-86, Standard Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarisation Measurements for Localised Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel- or Cobalt-Based Alloys, in Annual Book of ASTM Standards Vol. 03. 02, ASTM, Philadelphia, 1992
- 11 T. Sims, T. Chester. *The Superalloys*. New York: Wiley-Interscience, 1972. 317