

激光熔覆铁基合金涂层的高温氧化性能

韩 彬 李美艳 王 勇

(中国石油大学机电工程学院, 山东 东营 257061)

摘要 通过在 Fe 基合金粉末中添加 Cr_3C_2 的方法, 在 35CrMo 钢表面激光熔覆制备抗高温氧化 Fe 基合金复合涂层。采用扫描电镜 (SEM)、能谱分析仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 等分析手段对激光熔覆层 600 °C 氧化 100 h 后的氧化膜形貌及成分进行分析, 研究不同 Cr_3C_2 含量对抗高温氧化性能的影响。结果表明, 激光熔覆 Fe 基合金涂层组织均匀致密, 与基体结合良好, 无裂纹、气孔等缺陷。在 600 °C 下, Fe 基合金涂层和添加 Cr_3C_2 的 Fe 基合金涂层的抗高温氧化性能均明显优于基体, 其累计氧化增重及增重速率远远小于基体。Fe 基合金熔覆层 600 °C 氧化后表面形成了 FeCr_2O_4 尖晶石氧化物, 具有较好的抗氧化能力。由于添加的 Cr_3C_2 熔覆过程中发生分解, 使熔池中 Cr 元素含量提高, 高温下试样表面形成连续完整的 Cr_2O_3 氧化膜, 故添加 Cr_3C_2 的熔覆层的抗高温氧化性能提高。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 铁基合金; Cr_3C_2 粉末; 显微组织; 高温氧化

中图分类号 TG665; TG178

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.0803009

High-Temperature Oxidation Properties of Fe-Based Alloy Coating Prepared by Laser Cladding

Han Bin Li Meiyang Wang Yong

(College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China)

Abstract Fe-based alloy composite coating is produced by laser cladding Fe-base powder containing Cr_3C_2 powder. The morphology and component of the oxide scales of laser cladding coating at 600 °C for 100 h are analyzed by means of scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the microstructures of the Fe-based alloy composite coatings are uniform and dense without cracks and pores. At 600 °C the high-temperature oxidation resistance of the Fe-based composite coatings with Cr_3C_2 powder is improved obviously compared with the matrix and the accumulative oxidation mass-gain and oxidation ratio are less than the matrix. At 600 °C FeCr_2O_4 spinel oxide are formed on the surface of the pure Fe-base alloy coating with better high-temperature oxidation resistance. With the addition of Cr_3C_2 powder, Cr_3C_2 is decomposed at high temperature and the content of Cr in the molten pool is improved significantly, resulting in the formation of the continuous and complete Cr_2O_3 scales, and the improvement of the high-temperature oxidation resistance compared with the coating without Cr_3C_2 powder.

Key words laser technique; laser cladding; iron-based alloy; Cr_3C_2 powder; microstructure; high-temperature oxidation

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390; 350.3850

1 引 言

深井石油钻机刹车盘的工况条件(如紧急刹车或起下钻时)比较恶劣, 受到剧烈的周期性制动, 刹车盘表面容易产生高温氧化及热疲劳等问题。通常在高温条件下, 材料的抗高温氧化性能及其抗热疲劳性能依赖于其表面形成的氧化膜性质。如果材料

表面形成一层完整致密、且与基体结合牢固的氧化物保护膜, 则能有效地避免基体发生氧化腐蚀^[1]。

表面改性处理技术可以在保持基体性能的前提下, 获得性能优良的表面涂层。与常规的堆焊和热喷涂工艺相比, 激光熔覆技术具有快速凝固、稀释度小、熔覆层与基体冶金结合等优点^[2,3], 且在极快冷

收稿日期: 2011-03-25; 收到修改稿日期: 2011-04-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(10CX04026A)和中国石油大学(华东)研究生创新基金(S10-17)资助课题。

作者简介: 韩 彬(1973—), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料表面改性及新材料连接等方面的研究。

E-mail: hbzjh@upc.edu.cn

却下熔覆层生成非平衡相或过饱和固溶体^[4,5],从而获得良好的表面性能。以碳钢为熔覆基体时,相比 Co 基与 Ni 基合金,Fe 基合金与基体材料相近,更易与基材形成良好冶金结合,且 Fe 基合金价格低廉,易于推广^[6]。目前对于激光熔覆铁基合金涂层表面抗高温氧化性能的研究较少。本文在 35CrMo 钢表面激光熔覆制备 Fe 基合金、添加质量分数为 10% 的 Cr₃C₂ 和质量分数为 20% 的 Cr₃C₂ 的熔覆层,着重研究不同熔覆层在 600 °C 下的高温氧化性能,分析 Cr₃C₂ 含量对抗高温氧化性能的影响规律。

2 试验材料及方法

基体材料为 35CrMo 钢,其尺寸为 $\phi 70$ mm ×

表 1 Fe 基粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of iron-based powder (mass fraction, %)

Element	C	Cr	Si	Ni	B	Mn	Mo	S	P	Fe
Content	0.31	17.95	1.01	3.49	0.78	0.16	3.10	0.02	0.02	Bal

激光熔覆试验后,沿垂直于激光扫描方向的横截面切取试样,用光学显微镜(OM)进行组织形貌观察。采用线切割机将多层多道熔覆层和 35CrMo 钢基体试样切成 30 mm × 10 mm × 2.5 mm 的薄片试样,并将表面磨平,丙酮清洗待用。薄片试样置于封闭式箱式电阻炉内,静态常压下 600 °C 恒温氧化 100 h。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)测试试样表面氧化物组成及形貌。氧化过程中断地对试样称重并记录氧化增重,所用电子天平精确度为 0.01 mg。

3 试验结果及分析

3.1 熔覆层组织

图 1 为激光单道熔覆 Fe 基合金涂层的截面形貌,可以看出,熔覆层内组织致密均匀,具有明显的垂直于界面的枝晶生长特征,与基体呈冶金结合。

3.2 氧化动力学曲线

根据钢的抗高温氧化性能测定标准(GB/T13303-91)进行试验,得到基体和各熔覆层的氧化动力学曲线,定性评价基体和熔覆层的抗高温氧化性。图 2 为激光熔覆前后试样在 600 °C 下的氧化动力学曲线,图中曲线任一点的斜率代表这一时刻该涂层的氧化增重速率。由图可知,基体的氧化动力学曲线近似为直线[图 2(a)],不同 Cr₃C₂ 含量 Fe 基熔覆层的氧化动力学曲线均呈抛物线规律[图 2(b)],熔覆层发生“钝性氧化”,即氧化初期增重显

10 mm,激光熔覆处理前表面经砂轮打磨,丙酮清洗。自制 Fe 基合金粉末的粒度为 45~150 μ m,其主要化学成分如表 1 所示。Cr₃C₂ 粉末粒度为 40~82 μ m,分别添加质量分数为 10% 和 20% 的 Cr₃C₂ 粉末到 Fe 基合金粉末中充分研磨混匀后,在 100 °C 下烘干 2 h。

采用粉末预置法,在氩气保护下用 5 kW 横流 CO₂ 激光器对自制 Fe 基、添加质量分数为 10% 和 20% Cr₃C₂ 的 Fe 基粉末进行熔覆,优化工艺参数为:激光功率 3.5 kW,扫描速度 150~200 mm/min,搭接率 40%,光斑尺寸 10 mm × 1 mm。根据试验要求分别采用单层单道工艺和多层多道工艺进行熔覆,其中多层多道熔覆时每道采用相同的激光工艺参数,多层多道熔覆层总厚度约 4 mm。

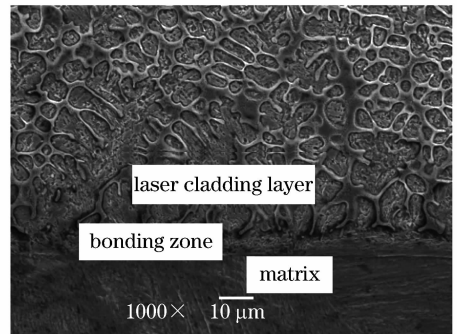


图 1 铁基合金激光熔覆层组织形貌

Fig. 1 Macrostructure of the Fe-based alloy cladding layer

著,经过 40 h 后,氧化增重趋于平缓。添加质量分数为 20% 与 10% Cr₃C₂ 的熔覆层累计氧化增重仅分别为 Fe 基合金涂层的 1/5 和 1/2,说明含 Cr₃C₂ 熔覆层的抗高温氧化性能较高。

激光熔覆层的氧化动力学曲线为抛物线规律,根据 Wagner 氧化理论^[7],以 $(mg/A)^2 = K_p t$ 为数学模型对熔覆层的氧化动力学曲线进行线性拟合。将各熔覆层单位面积的氧化增重取平方,利用最小二乘法拟合出[单位面积的氧化增重]²-时间曲线并通过 Matlab 计算出各曲线的相关系数,如图 3 所示。由图可知,最小二乘法拟合出各熔覆层的氧化动力学曲线均近似为直线,且各直线的相关系数均较高,进一步证明激光熔覆层的氧化动力学曲线遵循抛物线规律,熔覆层具有优良的抗高温氧化性能。

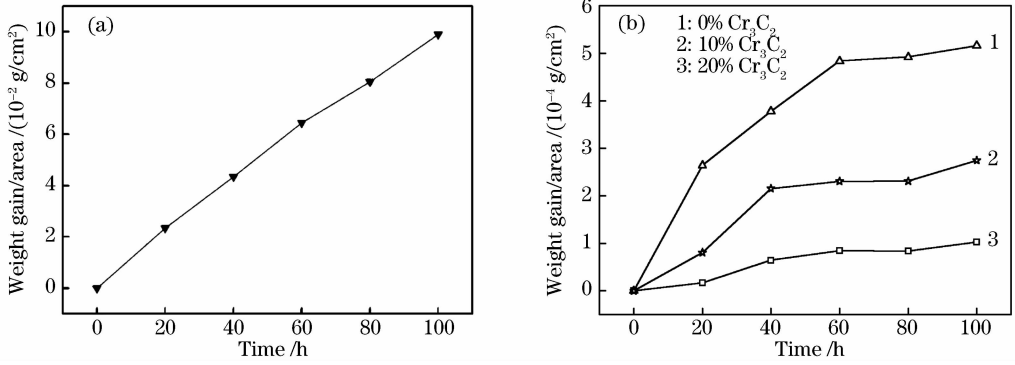


图 2 氧化动力学曲线。(a) 基体；(b) 熔覆层

Fig. 2 Oxidation kinetics curves. (a) matrix; (b) laser cladding layers

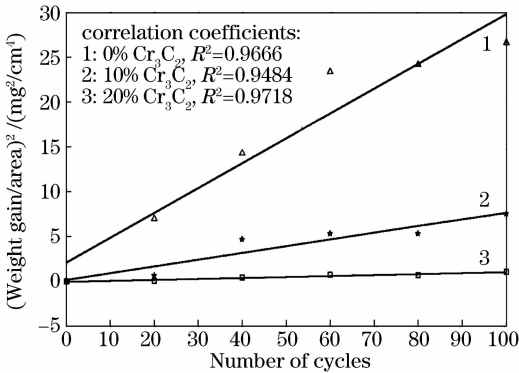


图 3 熔覆层氧化增重的平方与循环次数的关系
Fig. 3 Square of weight gain/area versus number of cycles

图 3 中各直线的斜率即为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下各熔覆层的氧化动力学曲线的抛物线速度常数 K_p 值, 如表 2 所示。由此可见, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 各熔覆层的氧化动力学曲线的抛物线速度常数均小于 1。由 Wagner 理论^[7]可知, 抛物线速度常数越小, 氧化速率越低, 当熔覆粉末中添加质量分数为 20% Cr_3C_2 时, 其抛物线速度常数最小, 说明该涂层抗氧化性最强。

3.3 氧化膜物相分析

图 4 为激光熔覆不同含量 Cr_3C_2 的 Fe 基熔覆层在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 100 h 后的表面氧化膜的物相组成。如图 4(a) 所示, 纯 Fe 基合金熔覆层表面的氧化产物是 FeCr_2O_4 及少量的 SiO_2 。而添加 Cr_3C_2 后的

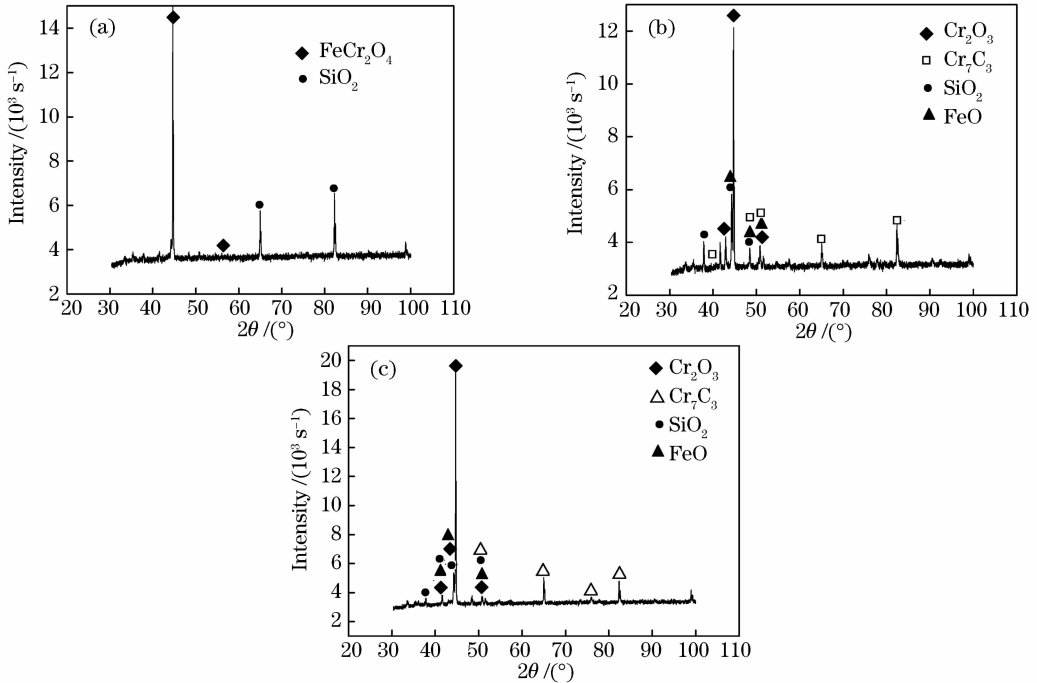


图 4 熔覆层 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化表面 XRD 分析。(a) Fe 基；(b) 10% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$ 基；(c) 20% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$ 基

Fig. 4 XRD results of Fe-based cladding surface after high temperature oxidation.

(a) Iron-based; (b) 10% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$; (c) 20% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$

表 2 氧化试样的抛物线速度常数

Table 2 Parabolic rate constant of laser cladding subjected to oxidation at 600 °C for 100 h

Samples	K_p	$(\text{Weight gain/area})^2-t$
Fe-based	0.2273	$y=0.2273x+2.0648$
Fe+10% Cr_3C_2	0.0748	$y=0.0748x+0.1686$
Fe+20% Cr_3C_2	0.0108	$y=0.0108x-0.0576$

熔覆层表面氧化产物主要为 Cr_2O_3 ，且随 Cr_3C_2 含量的增加， Cr_2O_3 氧化物衍射峰逐渐增强，表明该氧化物含量升高[如图 4(b),(c)所示]。

3.4 氧化膜形貌分析

图 5~7 分别为不同激光熔覆层表面氧化膜形貌。可以看出，600 °C 氧化后，熔覆层表面均形成形状各异、大小不一的多面体结构，且随 Cr_3C_2 含量的增加，多面体组织更加致密，且尺寸减小。分别对熔覆层表面多面体结构进行成分分析可见，主要含有 O, Cr 及 Fe 元素。随着 Cr_3C_2 含量的增加，多面体结构中 Cr 元素含量增加，Fe 元素含量降低。表 3 为氧化膜中多面体结构的 Cr, Fe 元素含量。

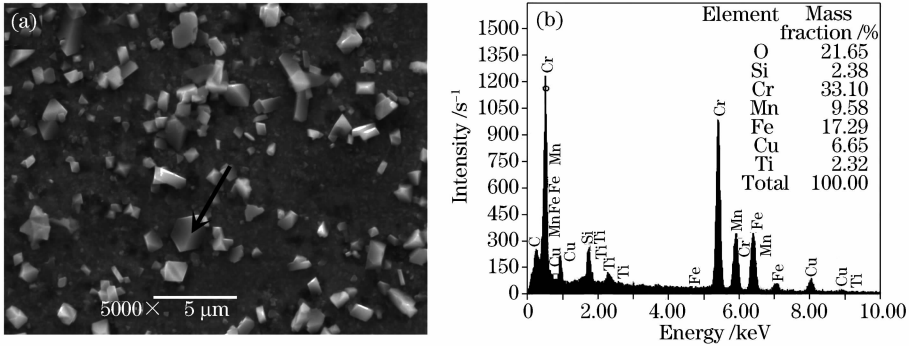


图 5 Fe 基熔覆层氧化后表面形貌。(a) SEM;(b) EDS

Fig. 5 Surface morphology of Fe-based cladding layer after high temperature oxidation. (a) SEM; (b) EDS

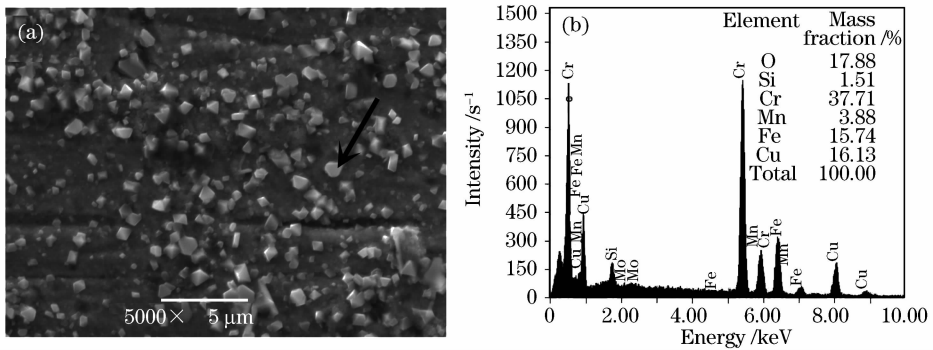


图 6 10% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$ 熔覆层氧化表面形貌。(a) SEM;(b) EDS

Fig. 6 Surface morphology of 10% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$ layer after high temperature oxidation. (a) SEM; (b) EDS

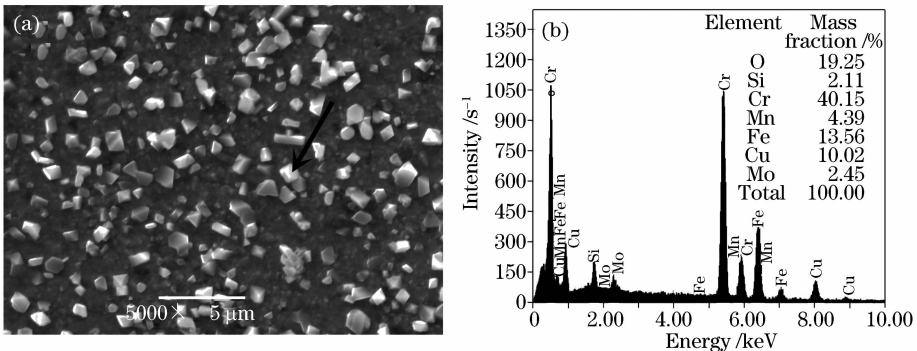


图 7 20% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$ 熔覆层氧化表面形貌。(a) SEM;(b) EDS

Fig. 7 Surface morphology of 20% $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Fe}$ cladding after high temperature oxidation. (a) SEM; (b) EDS

表 3 氧化膜中多面体结构的 Cr, Fe 元素含量(质量分数, %)

Table 3 Contents of Cr and Fe elements of polyhedron structures in the oxide scales (mass fraction, %)

Element	Fe-based	10% Cr ₃ C ₂	20% Cr ₃ C ₂
Cr	33.10	37.71	40.15
Fe	17.29	15.74	13.56

3.5 讨 论

通过以上分析可见,激光熔覆 Fe 基合金明显改善 35CrMo 钢表面抗氧化性能,且随 Fe 基合金中 Cr₃C₂ 量的增加,抗氧化性能逐渐提高。根据文献[8, 9], Fe-Cr 合金中 Cr 元素含量对合金的抗高温氧化性能有显著影响。本试验所用 Fe 基粉末中的 Cr 质量分数达到 17.95%, 高温氧化后表面能形成尖晶石氧化物 FeCr₂O₄, 此类氧化物是由 Cr₂O₃ 和 FeO 复合而成的, 结构致密、缺陷少, 导电性能差, 导致离子在其内的扩散速率减慢^[10], 从而表现为较高的抗高温氧化性能。

此外, Fe 基粉末中添加 Cr₃C₂ 的激光熔覆层经 600 °C 氧化后, 表面氧化膜中生成大量的 Cr₂O₃ 氧化物。从热力学角度考虑, 在 600 °C 高温条件下 Cr₂O₃ 的标准生成自由能低于 FeO 的标准生成自由能, 这就表明 Cr 原子对氧的亲合力高于 Fe 原子。添加 Cr₃C₂ 的熔覆层由于 Cr₃C₂ 发生高温分解而使熔池中 Cr 元素含量大大提高, 在氧化初期, 熔覆层通过表面反应氧化, 表面的 Cr 原子优先与 O 原子发生选择性氧化反应, 生成 Cr₂O₃ 氧化膜。Pilling 和 Bedworth 提出金属原子与其氧化物分子的体积比(PBR)(PBR 表示为 V_{Ox}/V_M , V_M 为 1 mol 金属的体积, V_{Ox} 为生成的氧化物体积)作为氧化膜完整性和致密性的判据。如果 PBR 不小于 1, 可形成完整致密和具有保护性的氧化膜^[11, 12]。本试验中添加 Cr₃C₂ 的激光熔覆层 600 °C 氧化后, 氧化产物主要是 Cr₂O₃, 其 PBR 值为 1.99, 介于 1~2 之间, 氧化膜完整致密, 具有保护性^[7], 因此, 添加 Cr₃C₂ 的铁基合金熔覆层的抗高温氧化性能进一步提高。

随着氧化的进一步进行, 由于氧化初期阶段反应生成的氧化膜已具有一定的厚度, 且由于 Cr 原子在 Cr₂O₃ 氧化膜中的扩散速率很低, 仅为 10^{-14} cm²/s, 氧化膜对金属原子由内向外迁移具有很强的阻挡作用, 氧化速度受金属原子通过氧化膜的扩散速度所控制使得氧化反应进入持续态, 氧化速度减慢, 氧化动力学曲线呈抛物线规律, 表现出“钝化特性”。氧化膜起到有效的保护作用, 因而熔

覆层具有较好的抗高温氧化性能。

4 结 论

1) 35CrMo 钢激光熔覆 Fe 基涂层后, 涂层内组织细小致密, 与基体呈冶金结合。

2) 600 °C 高温氧化 100 h 后, 35CrMo 钢基体氧化动力学曲线呈直线, 而激光熔覆层的氧化动力学曲线均呈现抛物线规律。且随 Cr₃C₂ 含量的增加, 熔覆层的累计氧化增重降低。

3) Fe 基熔覆层 600 °C 氧化后表面生成大量尖晶石多面体结构, 氧化产物主要是 FeCr₂O₄; 添加 Cr₃C₂ 的 Fe 基熔覆层氧化产物主要是 Cr₂O₃; 随 Cr₃C₂ 含量增加, 多面体结构中 Cr 元素含量增加, Fe 元素含量逐渐降低。

4) 激光熔覆 Cr₃C₂/Fe 涂层由于 Cr₃C₂ 发生高温分解使熔池中 Cr 元素含量提高, 试样氧化表面形成连续完整的 Cr₂O₃ 氧化膜, 抗高温氧化性能较 Fe 基熔覆层有所提高。

参 考 文 献

- Zhang Weiping, Liu Shuo. Study on continuous temperature changing of the high temperature oxidation behavior of laser cladding metal-ceramic composite coating [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2005, **25**(4):59~62
张维平, 刘 硕. 激光熔覆金属陶瓷涂层连续变温高温氧化行为研究[J]. *航空材料学报*, 2005, **25**(4):59~62
- Xu Ning, Zhang Qunli, Yao Jianhua. Microstructure of in-site synthesis TiC hardened coating by laser irradiation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(10):2653~2657
徐 柠, 张群莉, 姚建华. 激光原位反应制备 TiC 强化涂层的显微结构[J]. *中国激光*, 2010, **37**(10):2653~2657
- I. Manna, J. Dutta Majumdar, B. Ramesh Chandra *et al.*. Laser surface cladding of Fe-B-C, Fe-B-Si and Fe-BC-Si-Al-C on plain carbon steel [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**(1-2):434~440
- Yuan Qinglong, Feng Xudong, Cao Jingjing *et al.*. Research on microstructure of Ni-based alloy coating by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8):2116~2120
袁庆龙, 冯旭东, 曹晶晶 等. 激光熔覆镍基合金涂层微观组织研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8):2116~2120
- Zhang Xianhu, Chao Mingju, Liang Erjun *et al.*. In-situ synthesis of TiC-ZrC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4):998~1004
张现虎, 晁明举, 梁二军 等. 激光熔覆原位生成 TiC-ZrC 颗粒增强镍基复合涂层[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4):998~1004
- Zhang Jing, Liu Jichang, Zhang Fuquan *et al.*. Fe-Cr-Si-B coating by laser cladding on nodular cast iron [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2010, **31**(5):133~137
张 静, 刘继常, 张福全 等. 球墨铸铁表面激光熔覆 Fe-Cr-Si-B 涂层[J]. *材料热处理学报*, 2010, **31**(5):133~137
- Zhai Jingkun. High Temperature Corrosion [M]: Beijing: Beihang University Press, 1994
翟金坤. 高温腐蚀[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 1994
- E. Huttunen-Saarivirta, F. H. Stott, V. Rohr *et al.*. Erosion-

- oxidation behaviour of pack-aluminized 9% chromium steel under fluidized-bed conditions at elevated temperature [J]. *Corrosion Science*, 2007, **49**(7):2844~2865
- 9 E. Huttunen-Saarivirta, F. H. Stott, V. Rohr *et al.*. Particle angularity effects on the elevated-temperature erosion-oxidation behaviour of aluminium diffusion coatings on 9% Cr steel [J]. *Wear*, 2006, **261**(7-8):746~759
- 10 Zhang Song, Zhang Chunhua, Wen Hezhong *et al.*. Microstructure and performance of a laser clad Co-based alloy on 2Cr13 stainless steel [J]. *Rare Metal Material and Engineering*, 2001, **30**(3):220~223
- 张 松,张春华,文劭忠 等. 2Cr13 钢表面激光熔覆 Co 基合金组织及其性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, **30**(3):220~223
- 11 Luo Heli, Li Shangping, Feng Di *et al.*. High-temperature oxidation resistance of chromium carbide/Ni₃Al composite [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, **27**(2):37~41
- 骆合力,李尚平,冯 涤 等. 碳化铬/Ni₃Al 复合材料的高温抗氧化性能[J]. *航空材料学报*, 2007, **27**(2):37~41
- 12 I. A. Inman, S. Datta, H. L. Du *et al.*. Microscopy of glazed layers formed during high temperature sliding wear at 750 °C [J]. *Wear*, 2003, **254**(5-6):461~467