

# B<sub>4</sub>C 和 Ti 含量对激光熔覆 Fe-Cr-Ni-Si 系合金 涂层结构及性能影响

李美艳<sup>1</sup> 韩彬<sup>1</sup> 王勇<sup>1</sup> 宋立新<sup>2</sup> 郭兰阳<sup>1</sup> 于梦飞<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580)  
(<sup>2</sup> 海洋石油工程(青岛)有限公司, 山东 青岛 266520)

**摘要** 采用激光熔覆技术在 45# 钢表面制备不同成分的铁基涂层, 对比分析熔覆层的组织特征及性能。结果表明, 激光处理后截面分为熔覆层、热影响区和基体三个区域, 且熔覆层与基体呈冶金结合。激光熔覆层由底部到表层依次由柱状树枝晶、少量的柱状树枝晶和树枝晶、细小的树枝晶以及 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物组成。X 射线衍射结果表明, 随着 B<sub>4</sub>C 和 Ti 含量增大, 奥氏体含量逐渐降低, 马氏体含量逐渐增加, 熔覆层的显微硬度和耐蚀性能逐渐提高。但当 Ti 含量达到 4.5% 时, 组织发生明显变化, 由底部到表层由少量的胞状树枝晶、细小树枝晶和梅花状树枝晶组成, 且熔覆层硬度及耐蚀性最佳。

**关键词** 材料; 激光熔覆; 铁基粉末; 结构; 硬度; 耐蚀性

**中图分类号** TG178; TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.1203008

## Effects of B<sub>4</sub>C and Ti Contents on Structure and Property of Laser Cladding Fe-Cr-Ni-Si Alloy Coatings

Li Meiyang<sup>1</sup> Han Bin<sup>1</sup> Wang Yong<sup>1</sup> Song Lixin<sup>2</sup> Guo Lanyang<sup>1</sup> Yu Mengfei<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> College of Electromechanical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China)  
(<sup>2</sup> Offshore Oil Engineering (Qingdao) Co., Ltd. Qingdao, Shandong 266520, China)

**Abstract** The Fe-based coatings with different compositions are produced on 45# steel by laser cladding technology, and the structure and property are analyzed. The results show that the cross section is composed of cladding coating, heat affected zone and the matrix after laser treatment, and the interface between cladding coating and the matrix is metallurgical bonding. The laser cladding coating is composed of columnar crystal, a little columnar crystal and fine dendrite, fine dendrite and carbides of type M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> from the bottom to surface. X-ray diffraction results show that the content of austenite decreases and the content of martensite increases with the increment of B<sub>4</sub>C and Ti, while the microhardness and corrosion resistance are improved. However, when the Ti content reaches 4.5%, the structure changes obviously. Which is composed of a little cellular dendrite, fine dendrite and dendrite with plum blossom shape from the bottom to surface, and the hardness and corrosion resistance are best.

**Key words** materials; laser cladding; Fe-based powder; structure; hardness; corrosion resistance

**OCIS codes** 140.3390; 160.3900; 160.4236

## 1 引 言

抽油泵柱塞工作时间长、往复运动频率高, 接触的介质为地下污水或泥浆。这种污水本身就含有较多的化学矿物质, 且在将其注入地下之前还要加入双氧水、缓蚀剂、净水剂和助凝剂等具有很强腐蚀性

的化学药剂, 高压环境又使腐蚀作用进一步增强。目前, 油田用抽油泵柱塞主要是调质态 45# 钢材料, 恶劣环境造成了柱塞表面溃疡、深洼、斑点等局部缺陷<sup>[1]</sup>。因此, 提高柱塞表面硬度和耐蚀性能是设计柱塞时必须考虑的因素。

**收稿日期**: 2013-04-19; **收到修改稿日期**: 2013-07-30

**基金项目**: 国家自然科学基金(51179202)、国家 863 计划(2012AA09A203)、中央高校基本科研业务费专项资金(13CX02073A)

**作者简介**: 李美艳(1982—), 女, 博士, 讲师, 主要从事焊接、激光表面强化等材料改性处理等方面的研究。

E-mail: limeiyang@upc.edu.cn

在材料表面制备高性能涂层是提高柱塞表面性能的重要途径。激光熔覆作为表面改性技术的一种,以高能激光束作为热源,合金粉末作为熔覆材料,通过热源的照射使其快速熔化并快速凝固,形成一层与基体性能完全不同的涂层,并与基体发生冶金结合<sup>[2-3]</sup>。铁基合金粉末成分与基材较相近,成型好、成本低,目前被广泛应用。本文在自制铁基粉末基础上添加不同比例的钛粉、碳化硼及钼铁粉末,以期制备高硬度、无裂纹且耐蚀性能优良的铁基涂层。通过对比分析显微组织、相组成、显微硬度以及耐蚀性能等,找到最佳配比,为实际生产提供理论支持和技术指导。

## 2 试验材料及方法

试验材料为调质态 45 # 钢,组织为铁素体和珠

表 1 SD-Fe35 粉末成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of SD-Fe35 powder (mass fraction, %)

C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	B	V	W	Fe
0.44	13.39	5.5	0.337	1.41	3.26	0.196	0.047	0.335	Balance

表 2 激光熔覆粉末配比(质量分数, %)

Table 2 Powder proportion for laser cladding (mass fraction, %)

Samples	Mo-Fe	B <sub>4</sub> C	Ti powder	SD-Fe35
B1	1	0.5	1.5	97
B2	1	1	3	95
B3	1	1.5	4.5	93
B4	0	0	0	100

激光熔覆试验采用 DL-HL-T5000 型激光加工成套设备,功率  $P=3.5$  kW,光斑尺寸为  $10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ ,扫描速度  $V=300\text{ mm/min}$ 。采用 VHX-600K 型超景深三维显微系统和 JSM 6380 型扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层显微组织,采用 XPERT-PRO D/Max-Rc 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采用 H800 型透射电镜(TEM)进行高倍形貌分析和电子选区衍射分析。在 MH-3 型显微硬度计上进行显微硬度测定,加载  $100\text{ g}$ 。将不同熔覆试样表面使用金相砂纸磨至  $1200$  目(约  $10\text{ }\mu\text{m}$ )后清洗、烘干备用,采用 CHI760D 电化学工作站进行耐蚀性评价,试验温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,扫描速度  $30\text{ mV/min}$ ,扫描范围为  $-0.5\sim 1.0\text{ V}$ 。

## 3 试验结果及分析

图 2 为激光熔覆不同配比铁基粉末涂层的宏观形貌,可见,在实验条件下,与 SDFe35 粉末(B4 号)相

光体如图 1 所示,尺寸为  $55\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ,试验前用粗砂纸打磨,除掉表面铁锈、杂质及氧化物,再用丙酮清洗吹干后待用。

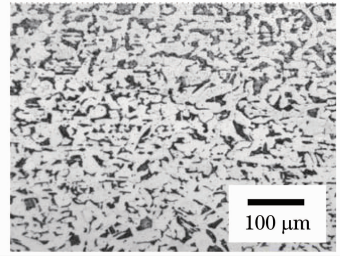


图 1 基体显微组织

Fig. 1 Microstructure of the matrix

基体粉末为自行研制的 SD-Fe35 粉末,化学成分见表 1,粉末中均添加质量分数为  $1\%$  的钼铁,碳化硼和钛粉的配比保持  $1:3$ ,其中 B4 组粉末为纯 SD-Fe35 粉末,具体配比见表 2。

比,B1~B3 号粉末的脱渣性略差,但均未发生开裂。

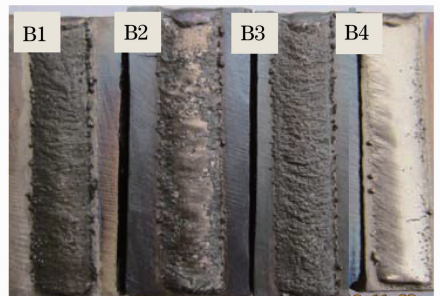


图 2 激光熔覆 Fe 基熔覆层宏观形貌

Fig. 2 Macroscopic morphologies of Fe-based laser cladding

### 3.1 XRD 分析

图 3 为不同 Fe 基熔覆层的 XRD 图谱,由图可知,B1~B4 号试样表层相结构均由奥氏体和马氏体组成。当熔覆粉末为 SD-Fe35 粉时(B4 号),以奥氏体为主[见图 3(a)],主要是由于激光熔覆加热速度和冷却速度极快,仅有少量的奥氏体发生马氏体转变。向 SD-Fe35 中添加质量分数为  $1.5\%$  的纯 Ti 粉和  $1\%$  的钼铁(B1 号),对熔覆层相组成影响不大,仍由大量的奥氏体和少量的马氏体组成[见图 3(b)]。当纯 Ti 粉和碳化硼含量进一步增大(B2 和 B3 号)时,由于熔覆层内 Ti、Mo 元素的添加,奥氏体相区缩小,有利于发生马氏体转变<sup>[4-5]</sup>,导致涂层内马氏体含量增加,而奥氏体含量降低[见图 3(c)和(d)]。

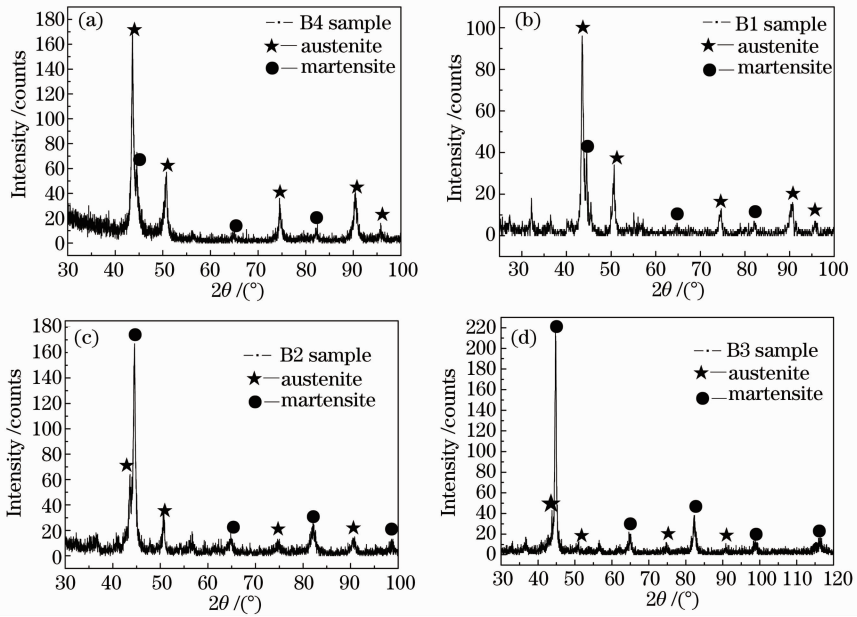


图3 激光熔覆 Fe 基熔覆层 XRD 图谱。(a) B4 号试样；(b) B1 号试样；(c) B2 号试样；(d) B3 号试样

Fig. 3 XRD patterns of Fe-based laser cladding coatings. (a) B4 sample; (b) B1 sample; (c) B2 sample; (d) B3 sample

### 3.2 显微组织分析

图4为B4号试样激光熔覆后的显微组织,由图可见,截面分为熔覆层、热影响区(HAZ)和基体三个区域,熔覆层内组织致密、无气孔和裂纹等缺陷[见图4(a)],且与基体呈冶金结合,界面处生成一白亮层[见图3(b)],受成分过冷的影响<sup>[6-7]</sup>,该区域温度梯度 $G$ 较大,凝固速度 $R$ 较小,组织特征为平

面晶。随着距熔合线距离增大,温度梯度 $G$ 逐渐降低,凝固速度 $R$ 增加,熔覆层底部生成方向性较强的柱状树枝晶[图4(b)],中部组织的方向性明显改善,由少量的柱状树枝晶和细小的树枝晶组成[见图4(c)],顶部组织则是相对细小的树枝晶[见图4(d)]。另外,B1和B2号试样熔覆层的组织形貌与B4号无明显差别。

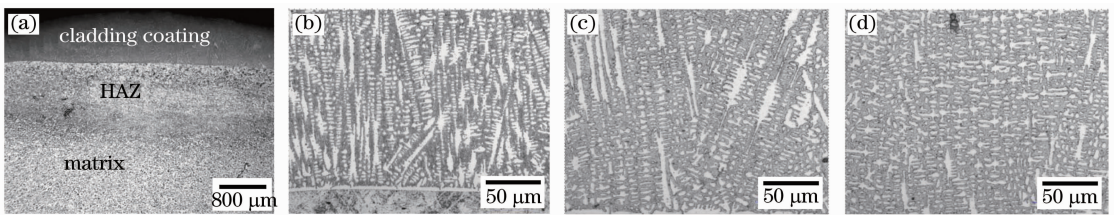


图4 激光熔覆层显微组织(B4)。(a) 截面形貌；(b) 底部；(c) 中部；(d) 顶部

Fig. 4 Microstructure of laser cladding coating (B4). (a) Cross-sectional pattern; (b) bottom region;

(c) middle region; (d) upper region

图5为B3号试样激光熔覆层组织的显微组织,由图可见,与B1、B2和B4号相比,由底部到表层组织

特征发生明显改变。图5(a)为熔覆层与基体的界面区域,呈冶金结合,且生成一白亮层,熔覆层底部

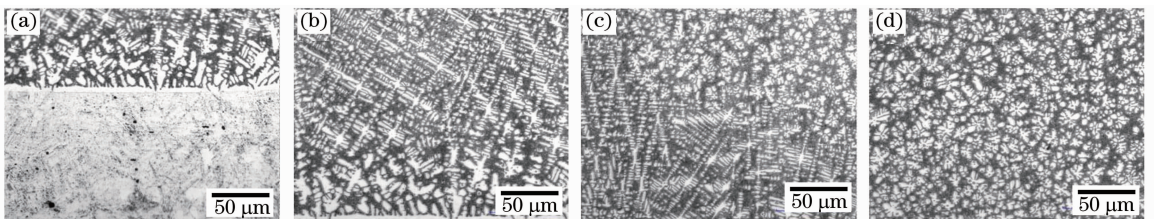


图5 Fe基熔覆层显微组织(B3)。(a) 截面；(b) 底部；(c) 中部；(d) 顶部

Fig. 5 Microstructure of Fe-based laser cladding coating (B3). (a) Cross-section pattern; (b) bottom region;

(c) middle region; (d) upper region

50  $\mu\text{m}$ 范围内生成了组织相对粗大的胞状树枝晶。随着距基体距离的增加,组织呈具有一定方向性、细小的树枝晶[见图 5(b)],随距离的继续增大,细小的柱状树枝晶开始向无明显生长方向的树枝晶转变,且晶粒呈细小的梅花状[见图 5(c)],熔覆层的顶部完全由细小的梅花状枝晶组成[见图 5(d)]。

B3 号试样的高倍 SEM 照片显示,大量的碳化物沿晶界析出,且碳化物呈薄片状分布[见图 6 (a)]。图 6(b)中能谱分析发现,晶界碳化物中主要含有 Cr、Ti、Fe 等元素(见表 3)。根据图 7 中 TEM 结果可知,晶界碳化物为  $M_{23}C_6$  型。分析认为,由于熔覆粉末中 Ti 粉含量较低,且  $B_4C$  在受热分解过程中发生烧损,因此在熔覆层内未生成 TiC 或  $TiB_2$  等化合物,而是生成  $M_{23}C_6$  型碳化物分布于枝晶间。另由表 3 可知,熔覆层 Ti、Cr、Ni、Si 等元素固溶于晶内奥氏体基体中,起到了固溶强化作用。

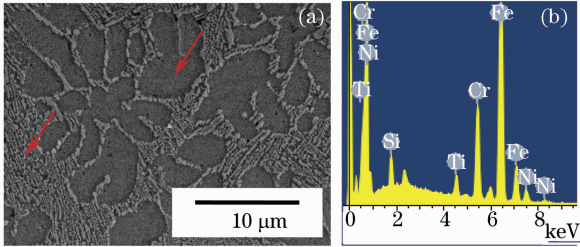


图 6 晶间碳化物。(a) SEM 照片;(b) 能谱  
Fig. 6 Intergranular carbide. (a) SEM micrographs;  
(b) energy spectrum

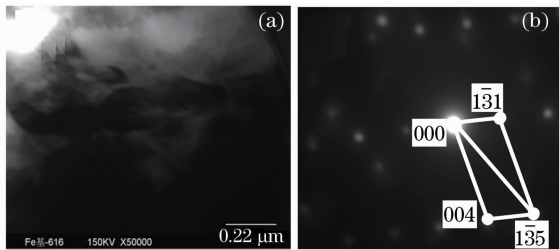


图 7 熔覆层内  $M_{23}C_6$  型碳化物。

(a) TEM 照片;(b) 衍射斑点

Fig. 7  $M_{23}C_6$  carbide in the cladding layer.

(a) TEM micrographs; (b) diffractive spot

表 3 熔覆层内不同点能谱分析结果  
(质量分数, %)

Table 3 Energy spectrum analysis results of different points in the cladding layer (mass fraction, %)

Position	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
Intergranular	1.71	2.35	14.88	74.72	6.34
Transgranular	2.58	0.80	9.46	79.72	7.44

### 3.3 显微硬度分析

由图 8 熔覆层显微硬度曲线可知,熔覆层内硬

度分布均匀,显微硬度较基体均有显著提高,硬度值依次为  $B4 < B1 < B2 < B3$ 。一方面,熔覆层内生成大量细小的树枝晶,使硬度提高;另一方面,熔覆层内马氏体组织的生成对硬度的提高也起到积极作用;此外,熔覆层内碳化物的生成以及合金元素固溶强化作用对涂层硬度的提高也起到了一定的作用。

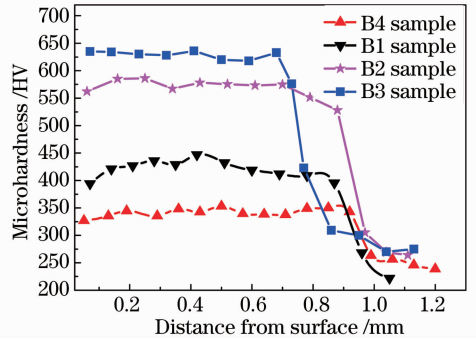


图 8 不同 Fe 基熔覆层显微硬度曲线  
Fig. 8 Hardness curves of different Fe-based cladding coatings

### 3.4 耐蚀性分析

激光熔覆 Fe 基涂层的极化曲线如图 9 所示。采用塔菲尔曲线外推法测定了腐蚀电位  $E_{corr}$  和腐蚀电流  $I_{corr}$ ,结果见表 4。 $E_{corr}$  反映了材料热力学腐蚀倾向,该值越大,材料的腐蚀倾向相对越小; $I_{corr}$  反映了材料的均匀腐蚀速率,该值越大,腐蚀速率越快<sup>[8]</sup>。由表 3 可知,激光熔覆层均为未发生钝化,主要是由于 Cr、Mo、V 等合金元素的含量不足以在 NaCl 溶液中形成稳定的保护膜<sup>[9]</sup>。激光熔覆 SD-Fe35 涂层的腐蚀电位明显正移,单位面积腐蚀电流约为 45 # 钢的 1/9,说明激光熔覆 SD-Fe35 涂层明显提高了 45 # 钢的耐蚀性能。随熔覆层内 Ti 和  $B_4C$  含量的增加,腐蚀电流先增大后降低,B3 号试样的腐蚀电流最小,说明其耐蚀性能最佳,主要是由细小的熔覆层组织引起的<sup>[10]</sup>。

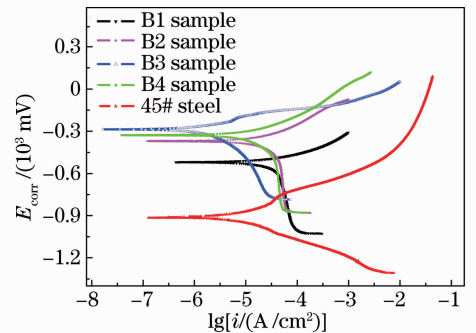


图 9 不同 Fe 基熔覆层的极化曲线  
Fig. 9 Polarization curves of different Fe-based cladding coatings

表 4 激光熔覆层腐蚀参数

Table 4 Corrosion parameters of laser cladding coatings

Samples	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
45 # steel	10.213	-0.914
B1	4.049	-0.52
B2	2.521	-0.370
B3	0.1428	-0.286
B4	1.178	-0.327

## 4 结 论

1) 激光熔覆 Fe 基涂层与基体呈冶金结合, 熔覆层由底部到表层依次由柱状树枝晶、少量的柱状树枝晶+细小树枝晶、树枝晶以及 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物组成, 但当 Ti 质量分数达到 4.5% 时, 组织发生明显变化, 由底部到表层由少量的胞状树枝晶、树枝晶和细小的梅花状树枝晶组成。

2) 随着 SD-Fe35 合金粉末中 B<sub>4</sub>C 和 Ti 粉含量增加, 熔覆层内奥氏体含量逐渐降低, 而马氏体含量逐渐增加。

3) 激光熔覆 SD-Fe35 涂层耐蚀性较 45 # 钢显著提高, 且随 Ti 和 B<sub>4</sub>C 含量的增加, 腐蚀电流先增大后降低, Ti 质量分数达到 4.5%、B<sub>4</sub>C 质量分数达到 1.5% 时, 熔覆层的耐蚀性最佳。

## 参 考 文 献

- 1 He Qingkun. Study on TiC/NiCrBSi Cladding Layer by Laser Cladding In-situ Fabricated on the Surface of Oil Well Pump Plunger[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2009. 24-32.  
赫庆坤. 抽油泵柱塞表面激光合成 TiC/NiCrBSi 熔覆层研究

[D]. 青岛: 中国石油大学, 2009. 24-32.

- 2 Lingqian Wang, Jiansong Zhou, Youjun Yu, *et al.*. Effect of powders refinement on the tribological behavior of Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 6697-6704.
- 3 Han Bin, Li Meiyang, Wang Yong. High-temperature oxidation properties of Fe-based alloy coating prepared by laser cladding [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(8): 0803009.  
韩 彬, 李美艳, 王 勇. 激光熔覆铁基合金涂层的高温氧化性能[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0803009.
- 4 Zhang Yuguang, Zhao Aimin, Zhao Zhengzhi, *et al.*. Influence of alloying element on continuous cooling solid phase transformation and hardness of TRIP steels [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2010, 32(4): 390-395.  
张宇光, 赵爱民, 赵征志, 等. 合金元素对 TRIP 钢连续冷却固态相变和硬度的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2010, 32(4): 390-395.
- 5 Yu Ivanov, W Matz, V Rotshtein, *et al.*. Pulsed electron-beam melting of high-speed steel: structural phase transformations and wear resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150(2-3): 188-198.
- 6 Ehsan Toyserkani, Amir Khajepour, Steve Corbin. 3-D finite element modeling of laser cladding by powder injection: effects of laser pulse shaping on the process [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2004, 41(6): 849-867.
- 7 Chen Lie, Gu Chengzhong, Xie Peilin. Numerical analysis of temperature field in laser cladding on tooth surface of helical gear shaft[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(3): 0303006.  
陈 列, 古成中, 谢沛霖. 斜齿轮轴齿面激光熔覆过程中温度场的数值分析[J]. 中国激光, 2011, 38(3): 0303006.
- 8 Jiang Xiaoxia, Li Shizhuo, Li Shu. Corrosive Wear of Metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 220-221.  
姜晓霞, 李诗卓, 李 曙. 金属的腐蚀磨损[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 220-221.
- 9 S B Lalvani, G Zhang. The corrosion of carbon steel in a chloride environment due to periodic voltage modulation: Part I [J]. Corrosion Science, 1995, 37(10): 1567-1582.
- 10 C T Kwok, F T Cheng, H C Man. Microstructure and corrosion behaviour of laser surface-melted high-speed steels [J]. Surface and Coating Technology, 2007, 202(2): 336-348.

栏目编辑: 韩 峰