

# 高硬度铁基熔覆层组织、成分及耐蚀性

李美艳<sup>1</sup> 韩彬<sup>1</sup> 高宁<sup>2</sup> 王勇<sup>1</sup> 潘蛟亮<sup>3</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> 徐工铁路装备有限公司, 江苏 徐州 221004; <sup>3</sup> 宁波技师学院, 浙江 宁波 315032)

**摘要** 通过在 45<sup>#</sup> 钢表面激光熔覆 SDFe55 合金粉末, 制备高硬度(850 HV<sub>0.2</sub>)铁基涂层, 采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、电子探针(EPMA)以及腐蚀实验设备研究激光熔覆层组织、成分及耐蚀性。结果表明, 激光熔覆铁基涂层成型性良好, 无裂纹、气孔等缺陷, 熔覆层与基体呈冶金结合, 由  $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$  和  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型碳化物组成。由于大量奥氏体组织、致密细小的枝晶的生成以及碳化物的弥散分布, 使激光熔覆层的耐蚀性较 45<sup>#</sup> 钢提高。此外, 熔覆层晶界处 Fe 元素含量略低, Cr、Mo 元素在晶界处含量略高于晶内, Ni 元素在整个熔覆层中均匀分布, 合金元素成分分布相对均匀对熔覆层的韧性和耐蚀性起到积极作用。

**关键词** 材料; 激光熔覆; 铁基合金; 柱塞; 耐蚀性

**中图分类号** TG178; TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0503003

## Microstructure, Composition and Corrosion Resistance of Laser Cladding Fe-Based Coatings with High Hardness

Li Meiyang<sup>1</sup> Han Bin<sup>1</sup> Gao Ning<sup>2</sup> Wang Yong<sup>1</sup> Pan Jiaoliang<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> College of Electromechanical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China  
<sup>2</sup> Xugong Railway Equipment Co., Ltd., Xuzhou, Jiangsu 221004, China  
<sup>3</sup> Ningbo Technical College, Ningbo, Zhejiang 315032, China)

**Abstract** SDFe55 alloy coating with high hardness (850 HV<sub>0.2</sub>) is prepared on the surface of piston by laser cladding. The structure, composition and corrosion resistance are studied by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), electron probe micro analysis (EPMA) and corrosion testing. The results show that laser cladding Fe-based coating is uniform without cracks and pores, has metallurgical bonding with the matrix, and is composed by  $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$  and carbides of type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . The corrosion resistance is higher than that of 45<sup>#</sup> steel due to combined effects of formation of austenite structure and refined dendrites, as well as disperse distribution of carbides. Moreover, composition distribution in the laser cladding layer is average, and the content of Fe element at the grain boundary is lower, and those of Cr, Mo elements at the boundary are higher than inside grain, while Ni element distributes homogeneously in the whole layer, which is beneficial to the improvement of ductility and corrosion resistance.

**Key words** materials; laser cladding; Fe-based alloy; piston; corrosion resistance

**OCIS codes** 140.3390; 160.3900; 160.4236

## 1 引言

柱塞泵作为石油钻采设备的关键部件, 被广泛用于油田钻井、采油以及油品输送。随着国内大部分油田进入高含水开采期, 柱塞泵的腐蚀磨损日趋严重,

使用寿命仅40天左右, 导致平均检泵周期越来越短, 而且每次更换柱塞时油井都要停工1~2天, 施工费用和间接成本过高。因此, 提高柱塞表面的硬度及耐蚀性能是油田钻采装备制造急需解决的问题<sup>[1]</sup>。

**收稿日期**: 2012-10-16; **收到修改稿日期**: 2012-11-02

**基金项目**: 国家 863 计划(2012AA09A203)、国家自然科学基金(51179202)、山东省自然科学基金(ZR2009FM030)和中央高校基本科研业务费专项资金(13CX02073A)资助课题。

**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方面的研究。

E-mail: limeiyang@upc.edu.cn

激光熔覆技术具有控制精确、基体变形小等优势,在低成本材料表面制备高性能涂层,可以节约大量的贵金属,极大地缓解能源、资源日趋紧张的矛盾,极具工程应用前景<sup>[2]</sup>。铁基合金粉末来源广泛,价格低廉,与基体成分接近,相容性好<sup>[3]</sup>,且激光熔覆铁基涂层可获得较高的硬度、较好的耐磨性和抗疲劳性能<sup>[4]</sup>,但其耐蚀性不佳,是制约其广泛应用的主要因素。目前关于改善激光熔覆铁基涂层耐蚀性能方面的报道较少。本课题组在铁基粉末中添加适量的合金元素,在保证柱塞表面获得高硬度耐磨涂层的同时,确保其良好的耐蚀性。

表 1 Fe 基粉末的化学成分(质量分数,%)

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

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

激光熔覆实验采用 DL-HL-T5000 型 CO<sub>2</sub> 激光加工成套设备,波长为 10.6 μm,功率为 3.0~3.5 kW,光斑尺寸为 10 mm×1 mm,扫描速度为 150~300 mm/min,处理后涂层显微硬度高达 850 HV<sub>0.2</sub>。激光熔覆处理后对熔覆层进行表面着色渗透探伤,检测表面缺陷。采用 JSM6380 型扫描电镜(SEM)观察熔覆层组织,采用 JXA-8230 型电子探针(EPMA)进行成分分析。采用 20% 搭接率激光熔覆处理后,线切割制成 18 mm×18 mm×10 mm 的试样,熔覆层表面用砂纸打磨后抛光处理,采用 XPERT-PRO D/Max-Rc 型 X 射线衍射仪(XRD)进行熔覆层物相分析。在 MH-3 型显微硬度计上进行显微硬度测定,加载为 200 g。并用 20% 搭接率进行多道激光处理制备 XRD 分析和耐蚀性分析

本文采用激光熔覆技术在 45# 钢柱塞表面制备高硬度耐蚀铁基涂层,通过分析显微组织、涂层内成分以及耐蚀性能,研究铁基熔覆层显微组织、成分分布对耐蚀性能的影响,对制造耐磨耐蚀抽油泵柱塞具有重要的理论指导意义和实际应用价值。

## 2 实验材料及方法

实验基体材料为 45# 钢,其尺寸为 55 mm×20 mm×10 mm,熔覆材料为自制 SDFe55 合金粉末,化学成分见表 1。

试样。激光处理后试样表面用 1000 目(1000 目=0.04 mm)砂纸打磨后,采用 M398 腐蚀综合测试系统检测激光熔覆 SDFe55 合金涂层和基体的耐蚀性能,其中腐蚀溶液采用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 宏观形貌

图 1 为当激光功率为 3500 W,扫描速度为 300 mm/min 时,自制 SDFe55 合金熔覆层的宏观形貌。由图 1(a)可见,涂层成型性及脱渣性良好,表面光滑平整,经表面着色渗透探伤后未发现裂纹,仅有少量表面气孔,如图 1(b)所示。

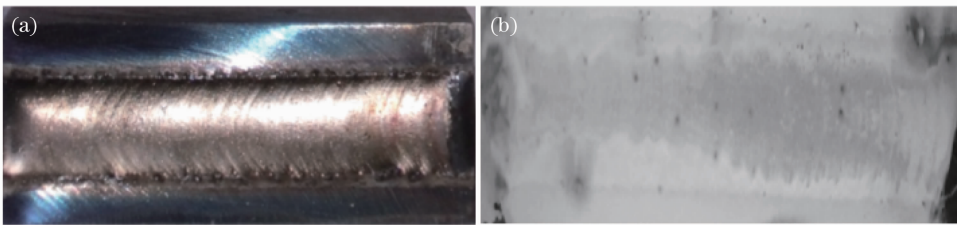


图 1 激光熔覆 SDFe55 合金涂层宏观形貌。(a)熔覆后;(b)渗透探伤后

Fig. 1 Morphology of laser cladding SDFe55 alloy coating. (a) After laser cladding; (b) after penetrant inspection

### 3.2 显微组织分析

图 2 为激光熔覆铁基涂层的显微组织照片,从图中可以看出,铁基合金激光熔覆层内组织致密、细小,熔覆层与基体交界处生成一层厚度较小的白亮层[如图 2(a)中箭头所示]。熔覆层内显微组织为细小的树枝晶[见图 2(b)]。熔池内金属熔体的凝固是一个动态过程,随着激光束的连续扫描,熔池底

部与被加热至微熔状态的固态母材晶粒相接触,非均匀形核依附于这个表面形核,其形核率显著提高,从而使熔覆的结晶组织明显细化<sup>[5]</sup>。在高倍显微镜下发现,沿晶界析出大量薄片状、断续分布的碳化物[见图 2(c)],此外,在涂层枝晶内部还存在颗粒状析出物[见图 2(d)]。大量的非连续分布的共晶产物和颗粒状析出物对涂层起到良好的强化作用,从

而可以获得高硬度涂层。

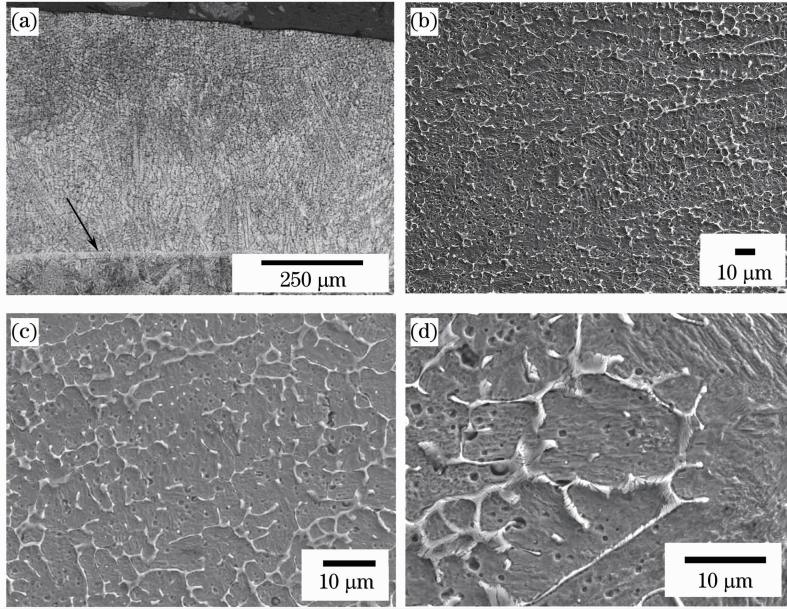


图2 激光熔覆 SDFe55 合金涂层显微。(a)截面图;(b)熔覆层;(c)高倍放大图;(d)碳化物  
Fig. 2 Microstructures of laser cladding SDFe55 alloy coating. (a) Cross-section; (b) cladding layer; (c) image with high magnification; (d) carbides

### 3.3 X 射线衍射仪分析

图3为铁基合金熔覆层的XRD分析曲线,由图可知,熔覆层由(Fe,Ni)固溶体和 $M_{23}C_6$ 型碳化物(其中,M代表合金元素)等组成。结合SEM分析,熔覆层基体为 $\gamma(Fe,Ni)$ ,析出颗粒相主要是 $M_{23}C_6$ 硬质相,得到了韧性较好的支撑相和硬度较高的硬质相相结合的熔覆层,使得熔覆层在达到较高硬度的同时具备了一定的韧性。

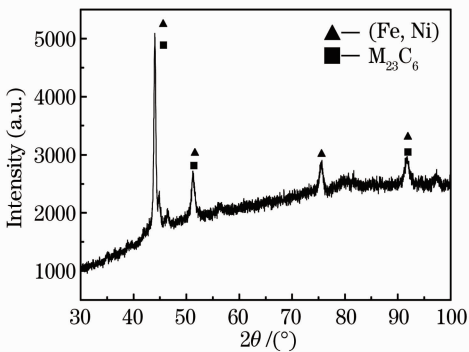


图3 激光熔覆铁基涂层 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of the Fe-based laser cladding

### 3.4 微区成分分析

图4表示对激光熔覆层内枝晶内A点和晶界B点进行成分分析,分析结果如表2所示。由表2可知,晶界B点C和Cr含量相对于晶内A点要高,分析认为主要是该点生成共晶碳化物的缘故。但晶内和晶界的成分含量差别又不是很大,可见,在基体内

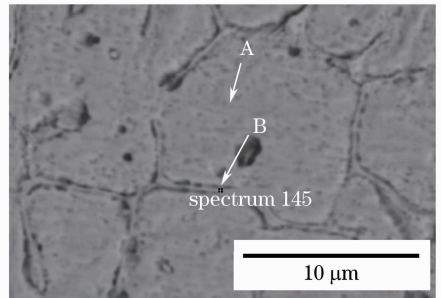


图4 激光熔覆铁基涂层成分分析。A点为晶内, B点为晶界

Fig. 4 Composition analysis of laser cladding Fe-based coating. Point A represents insides grains, while point B indicates grain boundaries

固溶大量C、Cr等元素,可以起到固溶强化作用。

表2 激光熔覆铁基涂层成分分析(质量分数,%)

Table 2 Composition analysis of laser cladding Fe-based coating (mass fraction, %)

Position	C	Si	Cr	Ni	Fe
Point A	6.67	2.84	10.05	1.64	76.80
Point B	4.25	2.73	12.42	1.50	79.10

图5为高倍显微镜下熔覆层局部区域的成分线扫描曲线,由图可以看出,在晶界位置处Mo、Cr元素含量较高,与图4中的点分析结果相似,晶内和晶界的成分含量相差不大。

图6为图5(a)中高倍组织区域的元素面扫描结果。由图6(a)可见,晶界处Fe元素含量略低,而

Cr、Mo 元素在晶界处含量高于晶内[见图 6(b)和(c)],这主要是由于 C、Cr 和 Mo 等合金元素易于在晶界偏析形成共晶产物。结合图 3 中的 XRD 结果,  $M_{23}C_6$  型碳化物中, M 主要是指 Cr、Fe、Mo 等合金元素, SDFe55 合金粉末中的 Si、B 元素主要用于熔

覆过程中造渣,使得两种元素含量较低[见图 6(d)和(e)]。由图 6(f)可知, Ni 元素在整个熔覆层中分布比较均匀,以  $\gamma(Fe, Ni)$  的形式存在,在提高熔覆层强度的同时,又保持良好的塑韧性,有助于改善铁基熔覆层的耐腐蚀性能<sup>[6]</sup>。

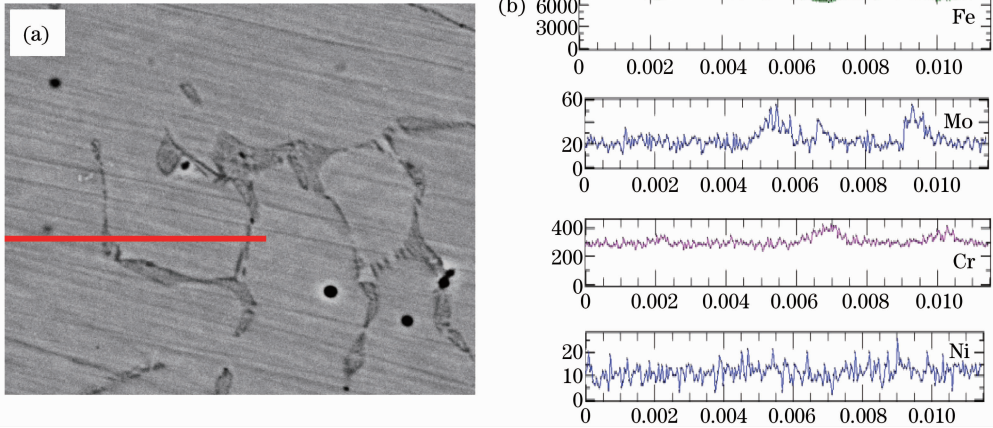


图 5 铁基熔覆层成分分析。(a)高倍显微组织;(b)成分分布曲线

Fig. 5 Composition analysis of Fe-based cladding coating. (a) Microstructure at high magnification; (b) curves of composition distribution

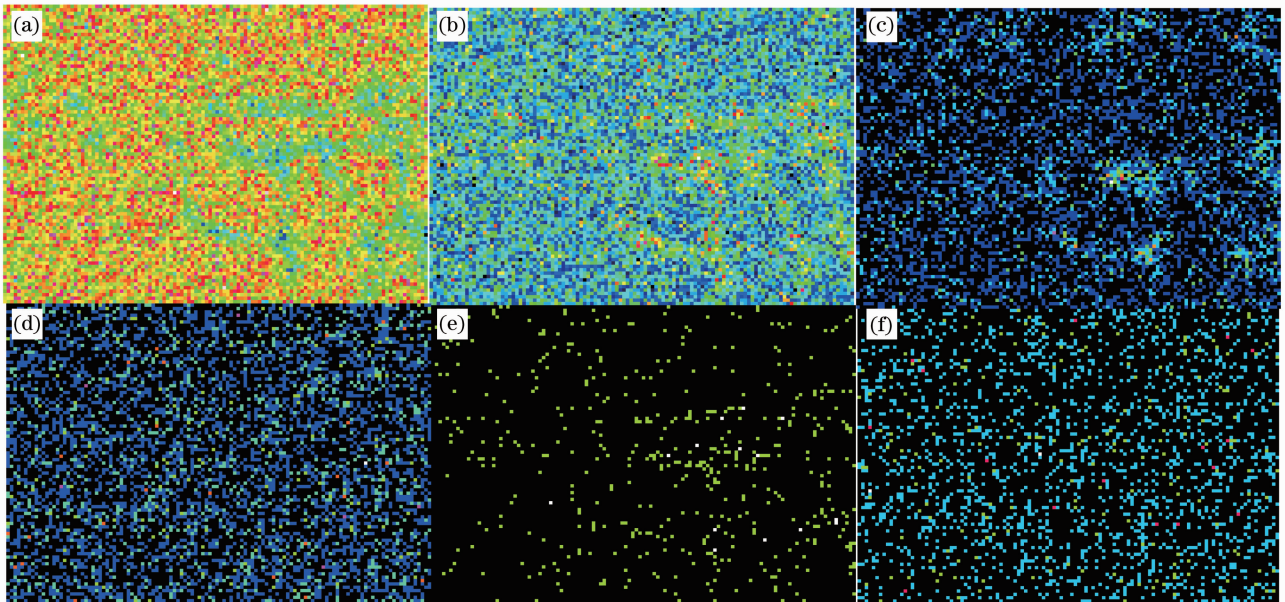


图 6 熔覆层合成元素面分布。(a) Fe;(b) Cr;(c) Mo;(d) Si;(e) B;(f) Ni

Fig. 6 Surface scanning images of cladding layer. (a) Fe;(b) Cr;(c) Mo;(d) Si;(e) B;(f) Ni

### 3.5 耐蚀性分析

45# 钢表面激光熔覆铁基合金涂层前后的极化曲线如图 7 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 3。  $E_{corr}$  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。由表 3 可知, 激光熔覆铁基涂层的腐蚀电位明显正移, 单位面积腐蚀电流显著降低, 约为

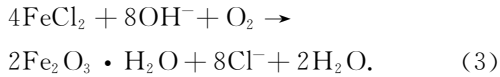
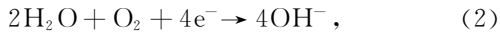
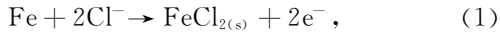
45# 钢基体单位面积腐蚀电流的 4/5。这些数据表明, 熔覆铁基合金涂层明显改善了母材的耐蚀性能。

表 3 铁基熔覆层和 45# 钢的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters of laser cladding Fe-based coating and 45# steel

Sample	$E_{corr}/mV$	$I_{corr}/\mu A$
Fe-based cladding coating	-488.9	8.528
45# steel	-914	10.213

由图7可知,激光熔覆铁基粉末前后,腐蚀试样均未发生钝化,主要是由于Cr、Mo等合金元素的含量不足以在NaCl溶液中形成稳定的保护膜,同时发生如下反应无法形成稳定的腐蚀产物<sup>[7]</sup>:



由腐蚀原电池的基本原理可知,同一种材料在腐蚀介质中的腐蚀速率随表面局部电位差的增大而递增。激光熔覆层的耐蚀性主要受碳化物数量、尺寸和残余奥氏体含量因素的影响<sup>[8]</sup>。激光辐照表面时,表层吸收能量,温度快速升高并依靠热传导向内部传递,在表面形成熔池,熔池内的各成分不断流动,有助于成分均匀分布。根据XRD图谱(见图3)和成分分析结果(见图4~6)可知,激光熔覆铁基涂层中虽然在晶界形成了少量的共晶产物,但是多数呈薄片状,晶内和晶界处的合金含量相差不大,有效地减少了腐蚀微电池的数目,提高了表面耐蚀性。另一方面,激光熔覆铁基涂层内生成大量的奥氏体组织(见图2和图3),对改善涂层的耐蚀性能起到了积极作用<sup>[6,7]</sup>。

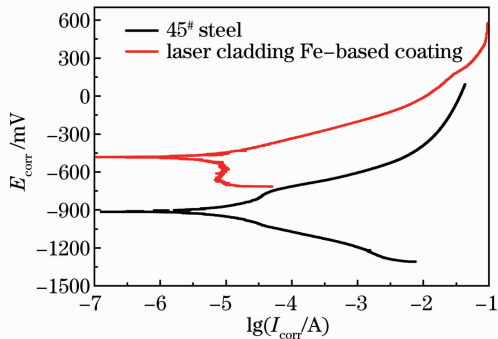


图7 激光熔覆前后的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves before and after laser cladding

## 4 结 论

1) 激光熔覆铁基涂层内组织致密、细小,沿晶

界析出大量薄片状、断续分布的共晶产物,且在涂层枝晶内部存在颗粒状析出物,起到细晶强化和弥散强化作用。

2) XRD分析结果表明,激光熔覆铁基合金涂层由(Fe,Ni)固溶体和(Cr,Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物组成。

3) 熔覆层内成分分布相对均匀,晶界处Fe元素含量略低,Cr、Mo元素在晶界处含量略高于晶内,Ni元素在整个熔覆层中均匀分布。

4) 激光熔覆SDFe55粉末后,表面涂层的耐蚀性较45#钢基体高,这主要是由于碳化物的弥散分布以及大量奥氏体组织的生成。

## 参 考 文 献

- Liu Jining, Luo Hongqian, Pu Rongchun *et al.*. Experimental study of reliability of easily-worn parts on F-2200HL drilling pump[J]. *China Petroleum Machinery*, 2008, **36**(9): 4~5, 9
- 刘志宁, 骆宏骞, 蒲容春等. F-2200HL钻井泵易损件可靠性实验研究[J]. *石油机械*, 2008, **36**(9): 4~5, 9
- Li Zhiyuan, Zhao Weiyi, Gu Wenquan *et al.*. Effect of Ti on microstructure and properties of Co-based alloy coating by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2086~2091
- 李志远, 赵伟毅, 古文全等. Ti对Co基合金激光熔覆层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2086~2091
- Shengfeng Zhou, Xiaoqin Dai. Microstructure evolution of Fe-based WC composite coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**(24): 7395~7399
- Yang Jiaoxi, Liu Huadong. Research on the microstructure and properties of laser cladding Fe-base alloy on U71Mn rail surface [J]. *J. Railway Engineering Society*, 2010, (7): 34~38
- 杨胶溪, 刘华东. U71Mn钢轨表面激光熔覆Fe基合金组织与性能研究[J]. *铁道工程学报*, 2010, (7): 34~38
- 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
- Meiyang Li, Yong Wang, Bin Han *et al.*. Microstructure and properties of high chrome steel roller after laser surface melting [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(17): 7574~7579
- 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
- C. T. Kwok, K. H. Lo, F. T. Cheng *et al.*. Effect of processing conditions on the corrosion performance of laser surface-melted AISI 440C martensitic stainless steel [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **166**(2-3): 221~230