

激光熔覆制备马氏体/铁素体双相不锈钢层的力学与腐蚀性能研究

朱红梅, 李勇作, 张振远, 何彬, 邱长军*

南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要 为了获得高强度、高韧性、耐蚀性好的铁基合金涂层,在 Q235 基体上激光熔覆了含微量硼元素的低碳、低合金马氏体/铁素体双相不锈钢(M/Fss)合金粉末。研究表明,所制备的激光熔覆层表面具有金属光泽,内部无夹杂、气孔等缺陷。熔覆层由马氏体、铁素体、主要沿枝晶间呈均匀不连续分布的硼碳化物 $M(B,C)$ 和少量在枝晶内析出的 $M_{23}(B,C)_6$ 组成 (M 为 Fe、Cr 等)。熔覆层力学性能优异,平均显微硬度为 431.9 HV,抗拉强度为 1352 MPa,延伸率为 12.3%,且耐蚀性能优于 1Cr13 马氏体不锈钢。这一新型的 M/Fss 涂层可广泛应用于同时对力学性能和耐蚀性能要求高的工作环境下的铁基材料表面改性或再制造。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 马氏体/铁素体双相不锈钢; 微量硼元素; 显微组织; 高性能

中图分类号 TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1202012

Mechanical and Corrosion Properties of Martensite/Ferrite Duplex Stainless Steel Prepared via Laser Cladding

Zhu Hongmei, Li Yongzuo, Zhang Zhenyuan, He Bin, Qiu Changjun*

School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

Abstract This study aims to obtain a Fe-based alloy coating with high strength, high toughness, and good corrosion resistance. Therefore, a novel low-carbon and low-alloy martensite/ferrite dual-phase stainless steel (M/Fss) powder with trace addition of boron is cladded on Q235 steel by the laser cladding technique. The research results reveal that the surface of the laser cladding coating has metallic luster, and there are no inclusions and pores in the coating. The coating is constituted of martensite, ferrite, and boron carbides $M(B,C)$ with uniform and discontinuous distribution along the dendrite (M represents Fe, Cr, etc.). A few $M_{23}(B,C)_6$ particles precipitated within the dendrite. The cladding layer exhibits excellent mechanical properties, including average hardness of 431.9 HV, tensile strength of 1352 MPa, and ductility of 12.3%. Its superior corrosion resistance is better than that of 1Cr13 martensite stainless steel. This new type of M/Fss coating can be widely used for surface modification or remanufacturing of Fe-based materials in working environments requiring mechanical and corrosion resistances.

Key words laser technique; laser cladding; martensite/ferrite duplex stainless steel; trace boron element; microstructure; high properties

OCIS codes 140.3390; 310.1515; 310.3840

1 引言

激光熔覆技术因具有高效率、低稀释率及涂层/基材呈冶金结合等一系列特性,被广泛用于表面功能涂层制备、表面修复及增材制造等工业领域^[1-2]。在成本相对低、性能可控的铁基激光熔覆粉末中,不

锈钢粉末因其优异的耐蚀性而备受关注^[3-9]。其中,结合了两相优点的双相型不锈钢呈现出优异的综合性能。奥氏体/铁素体双相不锈钢(A/Fss)的合金元素含量较高 [$w(Cr) > 22\%$, $w(Ni) > 5\%$, w 为质量分数]^[4-6],与 A/Fss 相比,马氏体/铁素体双相不锈钢(M/Fss)合金元素含量低、性能高。目前,国内

收稿日期: 2018-07-09; 修回日期: 2018-10-11; 录用日期: 2018-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51474130)、国家重点研发计划(2018YFB1105803)

* E-mail: qiuchangjun106@126.com

外关于采用激光技术制备双相不锈钢层的报导较少,这些研究主要是关于 A/Fss^[4-6] 的,鲜有关于激光沉积 M/Fss 的研究报导。

431 不锈钢是一种高强度、高韧性的 M/Fss,是潜艇、汽轮机领域常用的关键材料^[7-9]。然而,目前国内很少有关于激光熔覆 431 不锈钢层的研究。Hemmati 等^[7-8] 尝试在 304 不锈钢基体上激光熔覆 431 不锈钢粉末,研究不同激光熔覆速度对熔覆层组织性能的影响,结果发现提高激光熔覆速度可细化熔覆层组织,但会降低涂层的硬度和耐磨性。Liu 等^[9] 采用激光技术制备了 AISI 431 M/Fss 涂层,研究发现,原始涂层和热处理后涂层的抗拉强度值 σ_b 分别为 905 MPa 和 1283 MPa,即后热处理可提高激光熔覆层的力学性能,但同时也会增加生产成本和周期。

本研究激光熔覆采用的 M/Fss 粉末是基于传统 AISI 431 不锈钢成分,通过微调其合金元素含量并添加少量硼元素,参考 Schaeffler 相图进行设计的。在激光熔覆条件下获得马氏体/铁素体(M/F)双相组织,制备出不经任何热处理即可获得的高性能 M/Fss 激光熔覆层($\sigma_b > 1300$ MPa, $\delta > 10\%$),以满足如航空、航天、航海及汽车等重要工业领域对材料力学性能和耐蚀性能的要求,具有重要的研究价值。

2 实验材料及方法

M/Fss 粉末由气雾化法制备而成,平均颗粒尺寸为 75 μm ,采用 ICP-AES 法测得的其成分为 15.74Cr, 1.97Ni, 0.85Si, 0.48Mn, 0.13C, 0.10B, Fe 余量(质量分数,%)。基材为 Q235 钢板(尺寸: 110 mm \times 45 mm \times 15 mm),采用喷砂机对钢板进行喷砂处理以去除表面的氧化层和油渍,再经丙酮清洗后待用。

采用 TJ-HL-T5000 型 CO₂ 激光器进行多道搭接激光熔覆处理,涂层制备过程如图 1(a)所示,将试样放置在通低温流水的水冷平台上(可控水温为 0~5 $^{\circ}\text{C}$)以加速其冷却速度,获得细晶 M/Fss 组织。优化后的激光工艺参数如下:激光功率为 2.3 kW,椭圆光斑尺寸为 3 mm \times 4.5 mm,扫描速率为 6 mm/s,搭接率为 50%,送粉率 6.5 g/min,采用氩气作为保护气体和送粉气体。图 1(b)为所制得的激光熔覆试样的宏观照片,熔覆层具有金属光泽、无缺陷,试样尺寸为 90 mm \times 35 mm \times 4 mm。

采用 PWS-E100 材料万能试验机测试熔覆层的室温拉伸性能,拉伸速率为 0.2 mm/min。取样方式如下:采用线切割法截去约 1 mm 厚的熔覆层

的最表层,再按照 ASTM E8 标准加工出三个拉伸试样,取样位置如图 1(c)所示,试样尺寸如图 1(d)所示(单位:mm)。试样横截面的显微硬度分布由 HVS-1000 型显微硬度计测得,载荷为 200 g,保载时间为 10 s。采用 Zeiss Merlin Compact 型扫描电子显微镜(SEM)分析拉伸断口和试样显微组织,采用 X-D6 型 X-射线衍射仪(XRD)分析物相组成。采用 CS300 型电化学工作站测试熔覆层的电化学腐蚀性能,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 电极,腐蚀环境为 pH=7 的 3.5% NaCl 溶液,采样频率为 10 Hz,扫描速度为 5 mV/s。

3 实验结果与分析

激光熔覆层的显微组织分析如图 2 所示。图 2(a)为 Schaeffler 相图,横、纵坐标分别为铬当量 [$n(\text{Cr}) = w(\text{Cr}) + 1.5w(\text{Si}) + 0.5w(\text{Nb})$] 和镍当量 [$n(\text{Ni}) = w(\text{Ni}) + 30w(\text{C}) + 0.5w(\text{Mn})$]^[7,10],本研究设计粉末的计算值如图 2(a)中圆点所示。由于 Q235 基体与 431 不锈钢粉末中碳元素、铬元素和镍元素的含量差别较大,因此,无论是否考虑激光熔覆过程中的基材稀释,激光熔覆层的铬当量和镍当量的值都基本不变。熔覆层的主相受铬镍当量比值的影响,如比值大于 1.69 时,脉冲激光焊接奥氏体不锈钢主要由 δ -铁素体相组成^[11]。本研究中铬镍当量的比值为 2.78,且激光熔覆的快冷特性可抑制 δ -铁素体向 γ -奥氏体的固相转变^[7],因此,激光熔覆层中应含有 δ -铁素体相。此外,所设计的粉末成分与 431 不锈钢成分相近,具有较高的淬透性和马氏体形成能力^[7-8]。因此,可推测室温下本研究的熔覆层为马氏体和铁素体的双相组织。

为进一步确定物相组成和显微组织,采用 XRD 和 SEM 对熔覆层进行分析。从图 2(b)的 XRD 谱图可知,熔覆层主要由 M/F、M(B,C)和 M_{23} (B,C)₆ 硼碳化物(M 为 Fe、Cr 等)组成。由图 2(c)可知,熔覆层主要由树枝晶基体、非连续的网状枝晶间组织及少量枝晶内部的细小颗粒相组成,M/F 枝晶的尺寸为 5~10 μm 。与 Wang 等^[3] 所报道的 Fe-18.44Cr-2.40Ni-0.75Si-0.26Mn-0.19C-0.8B-0.3Co 激光熔覆层组织非常相似。根据图 2(d)的能谱仪(EDS)分析结果可知,沿枝晶间不连续分布的颗粒相 1 的 M 与(B,C)的原子个数比约为 1:1,枝晶内的少量细小颗粒相 2 的 M 与(B,C)的原子个数比约为 4:1,结合 XRD 谱图分析可知,颗粒相 1 为 M(B,C)相,颗粒相 2 为 M_{23} (B,C)₆ 相。

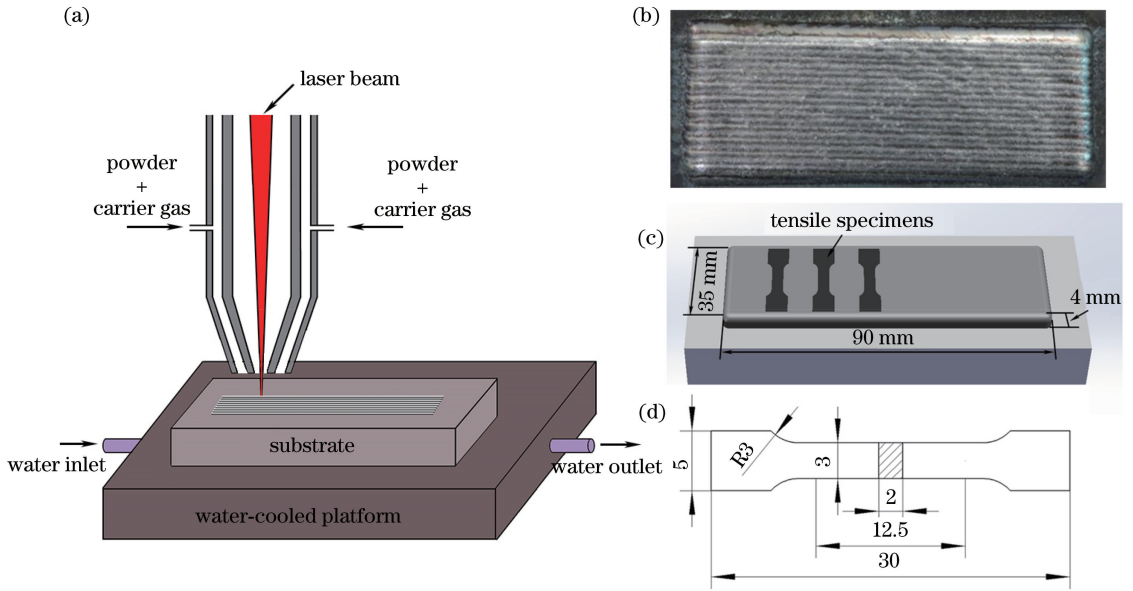


图 1 激光熔覆及试样。(a)激光熔覆示意图;(b)激光熔覆试样的宏观形貌;(c)拉伸试样的取样示意图;(d)拉伸试样尺寸
Fig. 1 Laser cladding and specimens. (a) Schematic of laser cladding; (b) macroscopic morphology of the laser cladding specimen; (c) sampling plan for tensile specimens; (d) sizes of tensile specimens

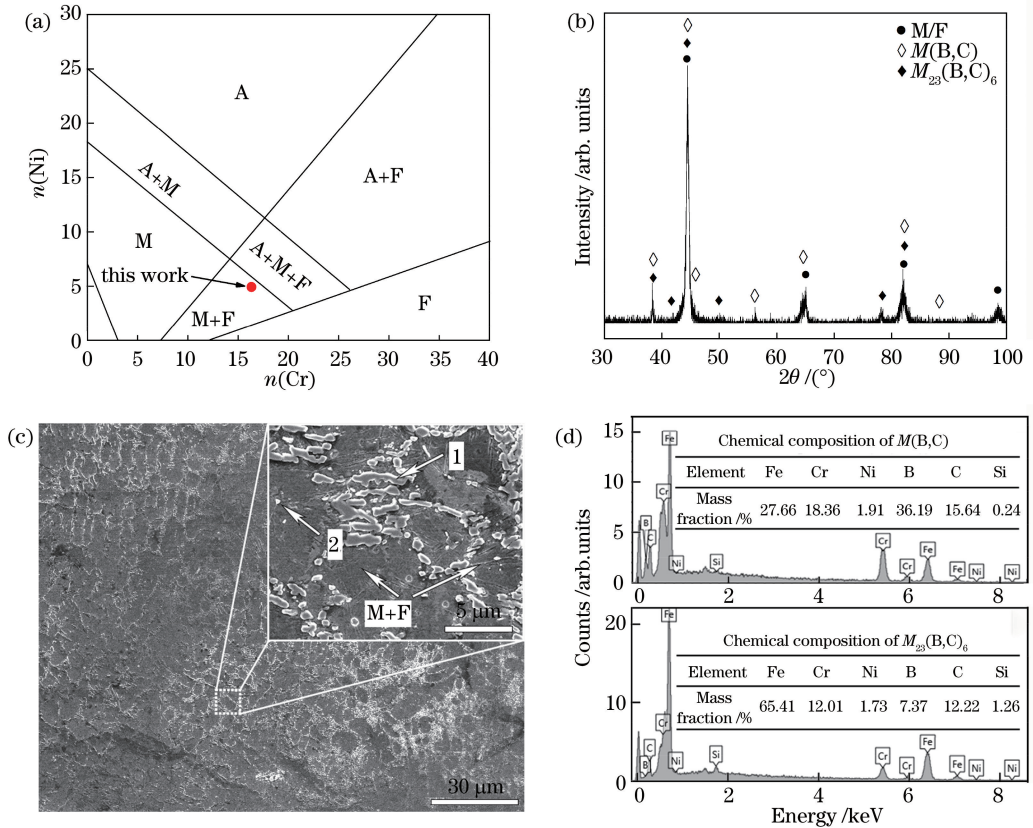


图 2 激光熔覆层的显微组织分析。(a) Schaeffler 图;(b) XRD 谱图;(c) SEM 图;(d) (c) 图中颗粒相的 EDS 分析结果
Fig. 2 Microstructure analysis of a laser cladding layer. (a) Schaeffler diagram; (b) XRD spectrum; (c) SEM image; (d) EDS analysis results of the particles marked in (c)

基于相图及 431 不锈钢激光熔覆层凝固过程^[9], 制备的 M/Fss 层形成过程示意图如图 3 所

示。首先, 形成富含铬元素的 δ -铁素体树枝晶核。随着温度的下降, 液相 L(liquid) 和 δ -铁素体向奥

氏体转变,枝晶的外部转变为低铬奥氏体,在枝晶内部留下富铬铁素体的“骨架”。在随后的快速冷却过程中,奥氏体转变为马氏体,从而形成 M/F 双相组织。同时,由于枝晶处能量高、合金元素易

偏聚,因此,在枝晶间可观察到大量 $M(B,C)$ 颗粒相,而少量 $M_{23}(B,C)_6$ 颗粒所需金属合金元素更多,易于在富含铬元素的 M/F 界面处即枝晶内析出,如图 2(c)所示。

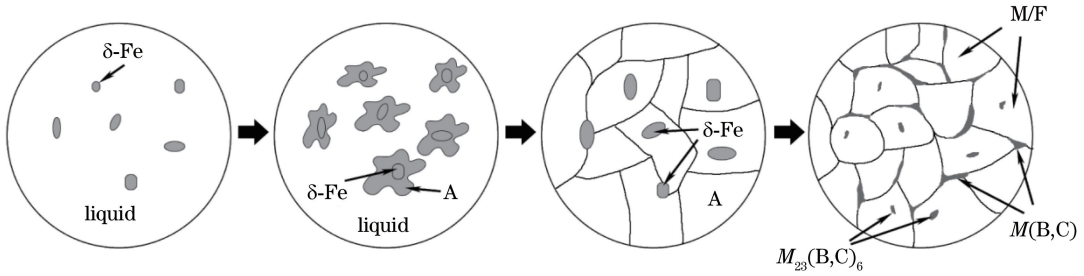


图 3 M/Fss 熔覆层形成过程示意图

Fig. 3 Schematic of formation process of M/Fss cladding layer

图 4 为激光熔覆试样的力学性能分析结果。显微硬度分布图如图 4(a)所示,熔覆层的厚度约为 4 mm,平均显微硬度为 431.9 HV,约为基材的 2 倍。这主要是由激光熔覆过程中获得的细晶组织、自淬马氏体及硬质相硼碳化物的析出引起的。马氏体和铁素体的显微硬度分别为 525.4 HV^[12] 和 268 HV^[13],故铁素体的存在会降低合金的硬度和强度,但同时会提高合金韧性^[9]。 $M_{23}(B,C)_6$ 和 $M(B,C)$ 是典型的硬质强化相,这些析出的硼碳化物也是导致熔覆层硬度高的原因之一^[14]。

知熔覆层的平均抗拉强度 σ_b 为 1352 MPa,屈服强度 σ_s 为 962 MPa,延伸率 δ 为 12.3%。取自激光熔覆层不同区域的三个试样[图 1(b)]的拉伸性能相近,说明熔覆层的组织相对均匀。图 4(c)为不同激光熔覆铁基合金试样的拉伸性能对比结果图。由图 4(c)可知,与性能相近的合金 Fe-25Cr-7Ni-4Mo-0.8Si-0.3N-1.2Mn-0.03C^[6] 相比,本研究设计的 Fe-15.74Cr-1.97Ni-0.85Si-0.48Mn-0.13C-0.10B M/Fss 粉末具有合金元素含量低、成本低的优势。文献 [15-16] 中合金的韧性明显低于本研究熔覆试样,且耐蚀性较差。因此,本研究设计的新型 M/Fss 涂

图 4(b)为激光熔覆层试样的室温拉伸曲线,可

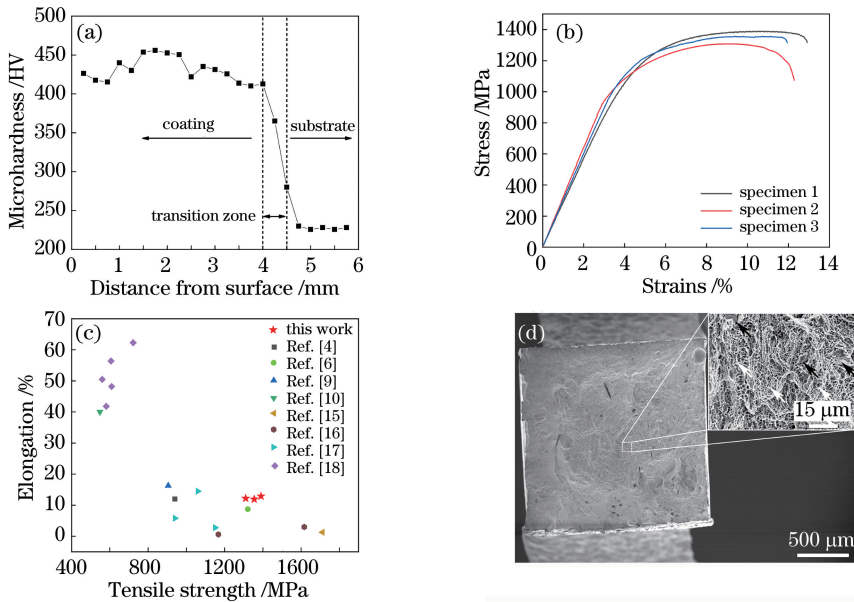


图 4 激光熔覆试样的性能示意图。(a)硬度曲线;(b)三个熔覆层试样的拉伸曲线;(c)不同激光熔覆试样的拉伸性能比较;(d)熔覆层试样的典型拉伸断口

Fig. 4 Schematic of properties of the laser-cladded specimen. (a) Hardness curve; (b) tensile curves of three coating specimens; (c) comparison of tensile properties of different laser cladding specimens; (d) typical tensile fracture of cladding layer specimens

层具有优异的综合性能。

图 4(d)为典型的熔覆层断面形貌图,主要表现为以白色箭头所示的具有大量细小韧窝为特征的韧性断裂,这主要是由均匀细密的 M/Fss 显微组织引起的。同时,还可观察到黑色箭头所示的以脆性解理和准解理为断裂特征的晶间区域,这可能是因为受力过程中沿枝晶间分布的硼碳化物硬质相易成为微裂纹源,这一拉伸性能和断面形貌与经热处理的 AISI 431 激光熔覆层的结果类似^[9]。

图 5 为本研究制备的 M/Fss 激光熔覆层试样与市售回火态 1Cr13 钢的电化学腐蚀极化曲线对比图,其中,1Cr13 钢被认为是具有良好耐蚀性的马氏体型不锈钢。试样的腐蚀电压(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})以及腐蚀速率如表 1 所示,可以看出, M/Fss 激光熔覆层的耐腐蚀性优于 1Cr13 钢。主要原因如下^[17]:一是在急冷激光熔覆条件下制备的不锈钢层比传统工艺制备的组织更均匀细密;二是本研究的 M/Fss 涂层中铬元素含量高于 1Cr13 不锈钢,及微量硼元素的加入;三是铁素体相的存在,这些都有利于提高不锈钢的耐腐蚀性。

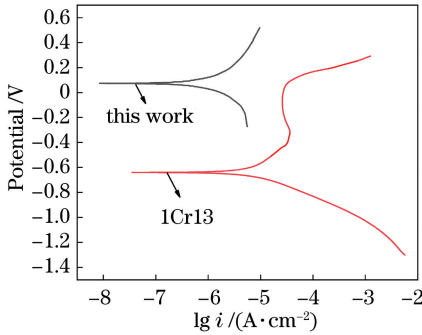


图 5 电化学腐蚀曲线

Fig. 5 Polarization curves of electrochemical corrosion

同时,新设计的 Fe-15.74Cr-1.97Ni-0.85Si-0.48Mn-0.13C-0.10B M/Fss 合金可以认为是在传统的 431 不锈钢中添加微量硼元素。与激光熔覆的 M/Fss AISI 431 钢^[9]和其它钢^[4-5,10,15-16,18-19]相比,本研究制备的 M/Fss 涂层具有优异的综合性能(图 4)。微量硼元素的主要作用如下:1)与硅元素共同作用,促使激光熔覆过程中形成的熔渣与气体上浮,消除熔覆层气孔和夹渣等缺陷,从而提高涂层的力学性能^[15];2)促进马氏体相变,提高低碳钢的淬透性,从而提高涂层强度^[20];3)析出硼碳化物硬质相,细化晶粒并进一步提高强度^[3]。然而,硼元素在铁基合金中具有较大的偏析倾向^[20]。对不同硼含量和不同 M/F 比例下高性能 M/Fss 涂层的研

究是今后的主要研究方向。

表 1 试样电化学腐蚀性能参数

Table 1 Electrochemical parameters of specimens

Specimen	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	Corrosion rate / ($mm \cdot a^{-1}$)
This work	7.4858×10^{-2}	4.1138×10^{-7}	3.726×10^{-3}
1Cr13	6.399×10^{-1}	3.4234×10^{-6}	3.1037×10^{-2}

4 结 论

本研究设计并成功制备了一种低成本高性能的 M/Fss 激光熔覆层。熔覆层主要由 M/F 枝晶基体组织、主要沿枝晶间呈非连续网状分布的 M(B,C)相、少量枝晶内的 $M_{23}(B,C)_6$ 颗粒组成。熔覆层的平均显微硬度为 431.9 HV,抗拉强度为 1352 MPa,延伸率为 12.3%,并且耐腐蚀性能优于回火态 1Cr13 钢。本研究成果可为同时要求力学性能和耐腐蚀性能的工况条件下铁基材料的表面改性或再制造提供重要参考。

参 考 文 献

- [1] Zhu H M, Tan C L, Kuang T C, *et al.* Microstructure and properties of $Al_{63}Cu_{27}Zn_{10}$ coating prepared by laser cladding on AZ80 magnesium alloy under low-temperature water cooling condition [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(10): 1003005. 朱红梅, 谭超林, 匡同春, 等. 低温水冷下 AZ80 镁合金表面激光熔覆 $Al_{63}Cu_{27}Zn_{10}$ 涂层的组织与性能 [J]. 中国激光, 2015, 42(10): 1003005.
- [2] Deng Z Q, Shi S H, Zhou B, *et al.* Laser cladding forming of unequal-height curved arc-shaped thin-wall structures[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(9): 0902005. 邓志强, 石世宏, 周斌, 等. 不等高弯曲弧形薄壁结构激光熔覆成形 [J]. 中国激光, 2017, 44(9): 0902005.
- [3] Wang K M, Chang B H, Chen J S, *et al.* Effect of molybdenum on the microstructures and properties of stainless steel coatings by laser cladding[J]. Applied Sciences, 2017, 7(10): 1065.
- [4] Hengsbach F, Koppa P, Duschik K, *et al.* Duplex stainless steel fabricated by selective laser melting-microstructural and mechanical properties [J]. Materials & Design, 2017, 133: 136-142.
- [5] Davidson K, Singamneni S. Selective laser melting of duplex stainless steel powders: an investigation [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2016, 31(12): 1543-1555.

- [6] Saeidi K, Kevetkova L, Lofaj F, *et al.* Novel ferritic stainless steel formed by laser melting from duplex stainless steel powder with advanced mechanical properties and high ductility [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 665: 59-65.
- [7] Hemmati I, Ocelik V, De Hosson J T M. Microstructural characterization of AISI 431 martensitic stainless steel laser-deposited coatings [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(10): 3405-3414.
- [8] Hemmati I, Ocelik V, De Hosson J T M. The effect of cladding speed on phase constitution and properties of AISI 431 stainless steel laser deposited coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(21/22): 5235-5239.
- [9] Liu Y, Li A, Cheng X, *et al.* Effects of heat treatment on microstructure and tensile properties of laser melting deposited AISI 431 martensitic stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 666: 27-33.
- [10] Li K B, Li D, Liu D Y, *et al.* Microstructure evolution and mechanical properties of multiple-layer laser cladding coating of 308L stainless steel [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 340: 143-150.
- [11] Lienert T J, Lippold J C. Improved weldability diagram for pulsed laser welded austenitic stainless steels [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2003, 8(1): 1-9.
- [12] Kumar V, Dixit U S. A model for the estimation of hardness of laser bent strips [J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 107: 491-499.
- [13] Chandra K, Kain V, Bhutani V, *et al.* Low temperature thermal aging of austenitic stainless steel welds: kinetics and effects on mechanical properties [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 534: 163-175.
- [14] Gupta A, Bhargava A K, Tewari R, *et al.* TEM studies of boron-modified 17Cr-7Ni precipitation-hardenable stainless steel via rapid solidification route [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44(9): 4248-4256.
- [15] Yao C W, Huang J, Zhang P L, *et al.* Toughening of Fe-based laser-clad alloy coating [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2184-2192.
- [16] Sun S D, Liu Q C, Brandt M, *et al.* Effect of laser clad repair on the fatigue behaviour of ultra-high strength AISI 4340 steel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 606: 46-57.
- [17] Mun D J, Shin E J, Cho K C, *et al.* Cooling rate dependence of boron distribution in low carbon steel [J]. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2012, 43(5): 1639-1648.
- [18] Yadollahi A, Shamsaei N, Thompson S M, *et al.* Effects of building orientation and heat treatment on fatigue behavior of selective laser melted 17-4 PH stainless steel [J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 94: 218-235.
- [19] Wang Z Q, Palmer T A, Beese A M. Effect of processing parameters on microstructure and tensile properties of austenitic stainless steel 304L made by directed energy deposition additive manufacturing [J]. *Acta Materialia*, 2016, 110: 226-235.
- [20] Liang Z F, Ji G S, Fan D, *et al.* Research progress in improving corrosion and oxidation resistance of stainless steel by laser technology [J]. *Materials Review*, 2009, 23(1): 67-71.
梁泽芬, 季根顺, 樊丁, 等. 激光改善不锈钢表面耐腐蚀性和抗氧化性能的研究进展 [J]. *材料导报*, 2009, 23(1): 67-71.