

超高速激光熔覆与常规激光熔覆 431 不锈钢涂层 微观组织和耐蚀性的对比

李俐群^{1*}, 申发明¹, 周远东¹, 陶汪¹, 王威², 王树良²

¹哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

²亚琛联合科技(天津)有限公司, 天津 300457

摘要 分别采用超高速(50 m/min)和常规(1.5 m/min)熔覆速度,在调质处理的 27SiMn 液压支架基材上成功制备了 431 不锈钢耐蚀涂层,对比分析了两种方法制备涂层的宏观特征、显微组织及耐蚀性能。试验结果表明:两种方法制备的涂层均无微观裂纹与气孔缺陷,且与基体形成了良好的冶金结合;相比于常规激光熔覆涂层,超高速激光熔覆的涂层具有类似“多米诺骨牌”的多层重叠结构,稀释率仅为 4%,涂层中 Cr 的原子数分数为 19%;常规激光熔覆涂层组织整体较为粗大,在搭接位置由于温度梯度的改变,枝晶生长方向紊乱;超高速激光熔覆涂层整体组织更加均匀细密,底部/基体界面结合区微观组织形态为平面晶,中部搭接区及表面为细小的树枝晶,仅在搭接位置略有粗化;采用超高速激光熔覆技术制备的涂层具有更加优异的耐蚀性能。

关键词 激光技术;超高速激光熔覆;耐蚀涂层;微观组织;耐蚀性

中图分类号 TD350

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1002010

Comparison of Microstructure and Corrosion Resistance of 431 Stainless Steel Coatings Prepared by Extreme High-Speed Laser Cladding and Conventional Laser Cladding

Li Liqun^{1*}, Shen Faming¹, Zhou Yuandong¹, Tao Wang¹, Wang Wei², Wang Shuliang²

¹State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China;

²ACunity (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300457, China

Abstract Herein, a tempered 27SiMn hydraulic support substrate with 431 stainless steel corrosion-resistant coatings is successfully prepared by 50 m/min extreme high-speed laser cladding (EHLA) and 1.5 m/min conventional laser cladding (CLA) methods, respectively. The macroscopic features, microstructure, and corrosion resistance of the coatings prepared by both methods are comparatively investigated. Results show that the coatings prepared by both methods form good metallurgical bonds without microcracks and blowhole defects. Compared to the CLA coating, the EHLA coating has a multi-layer structure similar to the “dominoes” and a low dilution of 4%. Cr achieves a high atomic number fraction of 19% in the EHLA coating. The macroscopic structure of the CLA coating is relatively large, and the direction of dendrite growth is disordered due to the change of temperature gradient at the overlapping zone. The macroscopic structure of the EHLA coating has a high degree of uniformity and compactness, and the microstructure at the bottom/substrate interface is planar crystalline. The dendrites in the middle overlapping zone and the surface of the EHLA coating are finer and slightly roughened at the overlapping area. The corrosion resistance of the EHLA coating is significantly superior.

Key words laser technology; extreme high-speed laser cladding; corrosion-resistant coating; microstructure; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.0160; 180.0180; 180.5810; 350.3390

收稿日期: 2019-04-30; 修回日期: 2019-05-15; 录用日期: 2019-06-13

* E-mail: liliquan@hit.edu.cn

1 引 言

煤机的液压支架、海洋平台立柱等轴类构件长期服役于恶劣的工况环境,表面会受到环境的腐蚀破坏,导致整个轴类构件报废失效,极大地浪费了材料,使生产成本增加。为了降低生产成本,工业中常在零件表面制备耐蚀涂层,以提高零件的耐蚀性。目前耐蚀涂层的制备工艺多以电镀和激光熔覆为主,电镀工艺虽然成本低廉,涂层的耐蚀性强,但对环境的污染非常严重,并且涂层与基体的结合强度低,涂层容易剥落。而采用激光熔覆技术制备的耐蚀涂层与基体为冶金结合,既能保证结合强度,又能达到耐蚀性能要求,因而近年来,激光熔覆技术在耐蚀涂层的制备中受到了很多关注;瑞士洛桑联邦理工学院的 Fouquet 等^[1]以 0.7 m/min 的扫描速度,在低碳钢基体上制备了单层厚度约为 600 μm 的 304 不锈钢涂层,其中元素过渡区宽度约为 30 μm ,该涂层的腐蚀电位较低碳钢基体高 0.6 V,耐蚀性能得以提高;葡萄牙里斯本大学化学工程系的 Li 等^[2]以 0.3 m/min 的扫描速度制备了厚度为 1300 μm 的 S31254 奥氏体不锈钢涂层,元素过渡区的宽度达到 100 μm ,通过 FeCl_3 腐蚀浸泡试验发现该涂层中的点蚀孔尺寸明显小于商用 S31254 不锈钢;上海交通大学的任超等^[3]对激光熔覆 Stellite6 涂层的性能进行研究后发现,涂层的耐蚀性能得到了提高,但搭接区存在软化现象;朱红梅等^[4]对马氏体/铁素体双相不锈钢涂层的性能进行研究后发现,涂层的硬度和耐蚀性能都显著提高;湖北汽车工业学院的叶四友等^[5]以 1.35 m/min 的扫描速度制备厚度为 700 μm 的单层 316L 不锈钢涂层,其稀释率达到了 25%,该涂层的耐蚀性能较 45 钢基体明显提高;中国北方大学的张美美等^[6]制备了厚度约为 220 μm 的 316L 不锈钢涂层,其稀释率达到了 20%,该涂层的耐蚀性能较基体 20 钢显著提高。

如上所述,通过常规激光熔覆技术得到的涂层,稀释率均在 10% 以上,元素过渡区较宽(30~100 μm),涂层需要达到一定的厚度才能有效提高基体的耐蚀性。由于常规激光熔覆涂层的表面粗糙度较大,需进行车削和磨削加工处理后才可以使用,既增加工时又浪费材料。此外,由于常规激光熔覆过程中的激光能量主要作用于工件表面,存在较大的热输入,可能会使涂层因存在过大的残余应力而产生裂纹,甚至剥落,在进行大面积激光熔覆以及对薄壁或小尺寸零件进行熔覆时易使工件发生

变形^[7]。

近年来,德国弗朗恩霍夫激光技术研究所发明了一种超高速激光熔覆技术^[8-9],其熔覆速度可达 25~200 m/min,加工过程中激光聚焦于工件上方,使能量大部分作用于工件上方的粉末上。采用这种技术进行熔覆时,基体的热输入虽然极小,但却能保证粉末与基体发生充分的冶金结合,涂层的稀释率一般仅为 2%~4%。因此,采用该技术可以制备超薄且质量很高的涂层。根据熔覆速度的不同,涂层厚度基本在 25~400 μm 范围内,且涂层的表面粗糙度较好,进行简单的磨削与抛光后即可投入使用,被誉为替代传统电镀工艺的先进绿色制造技术,具有广阔的应用前景。弗朗恩霍夫激光技术研究所的 Schopphoven 等^[9]系统研究了工艺参数对涂层厚度的影响规律,发现在扫描速度为 250 m/min 时可以获得 25 μm 厚的超薄涂层;随扫描速度降低到 25 m/min,涂层厚度的最大值约为 300 μm ;送粉量、保护气流量都会对涂层厚度有影响。

因工作原理、传热模式与常规激光熔覆技术有较大差异,超高速激光熔覆技术制备的涂层的宏观特征、微观组织结构及耐蚀性能都表现出其独特性。本文以煤机行业液压支架常用的 27SiMn 钢管为基体材料,采用超高速激光熔覆技术在其表面制备了 431 不锈钢耐蚀涂层,先对涂层的组织进行了系统分析,然后通过电化学腐蚀试验对涂层的耐腐蚀性能进行了测试与评估,并深入探讨了超高速激光熔覆涂层宏观、微观结构与耐蚀性能的相关性。为了充分说明超高速激光熔覆涂层的组织和性能,将其与常规激光熔覆涂层进行了对比分析。

2 试验方法

试验系统包括 IPG 公司的 YLS-10000 型 10 kW 光纤激光器、GTV 双筒送粉器、同轴环形送粉喷嘴及管件高速旋转变位机。基体材料为经调质处理的 27SiMn 管材,其外径为 102 mm,壁厚为 15 mm,长度为 1000 mm。

试验前,对钢管表面进行机械打磨至消除表面的车削条纹,然后用酒精擦拭除去油污;431 不锈钢熔覆粉末置于干燥箱中进行干燥处理(保温温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 2 h),以除去其中的水分。熔覆用 431 不锈钢粉末是利用等离子旋转电极法在真空环境下制备的,粉末颗粒度为 25~105 μm ,粉末的化学成分如表 1 所示,粉末中铬的原子数分数为 19.12%。

表 1 27SiMn 钢和 431 不锈钢粉末的化学成分(原子数分数,%)

Table 1 Chemical composition of 27SiMn steel and 431 stainless steel powder (atomic number fraction, %)

Material	C	Si	Mn	Cr	Fe	Ni
27SiMn	3.37	2.09	1.70	0.47	91.78	0.58
431 powder	0.02	1.76	-	19.12	75.63	1.96

超高速激光熔覆(EHLA)的工作原理图与实际加工过程如图 1 所示。从图 1(a)可以看出,在超高速激光熔覆过程中,激光辐射焦点与粉末汇聚于基底表面的上方,光斑直径约为 0.6 mm。激光功率为 3 kW,其中大部分激光能量用于加热粉末,使大部分粉末在落入熔池前温度达到或接近熔点,剩余小部分激光能量用于形成熔池,这样保证了 50 m/min 的高线速度既能使粉末充分熔化形成涂层,又能使涂层与基体材料实现冶金

结合^[6-7]。

常规激光熔覆(CLA)一般采用的线速度为 0.3~1.8 m/min,本文中常规激光熔覆选用 1.5 m/min 的线速度,激光功率为 1 kW。常规熔覆过程示意图如图 1(b)所示,常规熔覆采用正离焦,离焦量为 +5 mm,光斑直径约为 1 mm。常规激光熔覆的能量主要作用在基体上,用来形成熔池,所以熔池较大,粉末颗粒的熔化主要靠熔池提供热量,熔覆层具有熔深较大、熔宽较宽的特点。

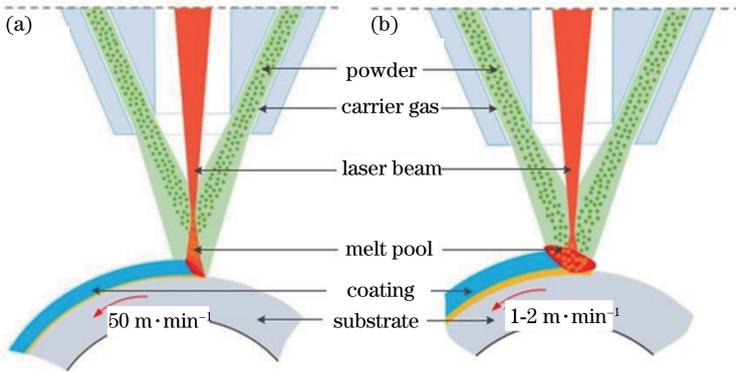


图 1 熔覆原理图。(a)超高速激光熔覆过程原理;(b)常规激光熔覆过程原理

Fig. 1 Principles of two laser claddings. (a) EHLA; (b) CLA

使用线切割机将激光熔覆试样制成 8 mm×8 mm×12 mm 的金相试样,经打磨、抛光后采用王水溶液[V(HCl):V(HNO₃)=3:1]对涂层进行处理。采用 MSD-VHX1000 超景深三维(3D)光学显微镜和蔡司场发射扫描电镜 Merlin Compact 观察分析涂层的组织,采用 GA-XRD Philips X'Pert 型 X-射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采用维氏硬度计测试涂层的硬度。采用 CHI760E 电化学工作站进行电化学腐蚀测试,辅助电极采用铂电极,参比电极采用饱和甘汞电极(SCE),溶液为 NaCl 溶液(质量分数为 3.5%),扫描速率为 1 mV/s,试验温度为室温。

2 试验结果与分析

2.1 涂层的宏观特征

为了获得致密且足够厚度的涂层,超高速激光熔覆的搭接率一般在 80%~90%,相比常规激光熔覆(搭接率为 20%~30%)提高很大,因此对于超高速激光熔覆技术,即使是单层熔覆,也可以获得类似

“多层”熔覆的效果。图 2 为典型的超高速激光熔覆与常规激光熔覆 431 不锈钢涂层的形貌。其中超高速激光熔覆的熔覆速率为 50 m/min,在单层垂直方向上包含约 9 道搭接涂层,呈现类似“多米诺骨牌”形式的搭接状态,涂层在垂直方向上发生了多次再热过程。每道涂层厚度约为 40 μm,经过多层搭接后获得的涂层厚度约为 380 μm。

超高速激光熔覆的热影响区宽度约为 50 μm,如图 2(a)所示,而一般常规激光熔覆的热影响区在 100 μm 以上^[10-12],图 2(b)所示的热影响区宽度约为 170 μm。超高速激光熔覆具有较小的热影响区宽度,这得益于熔覆过程极高的线速度,使得基体的热输入非常小,本试验条件下(激光功率为 3 kW,熔覆速度为 50 m/min)的热输入仅为 3.6 kJ/m;因此,熔覆过程中基体上形成了超薄极小的熔池,进入熔池的粉末量很小,这样形成的单道涂层具有薄而宽的特点。为了获得具有足够厚度并且均匀致密的涂层,必须采用具有较高搭接率的超高速激光熔覆技术。

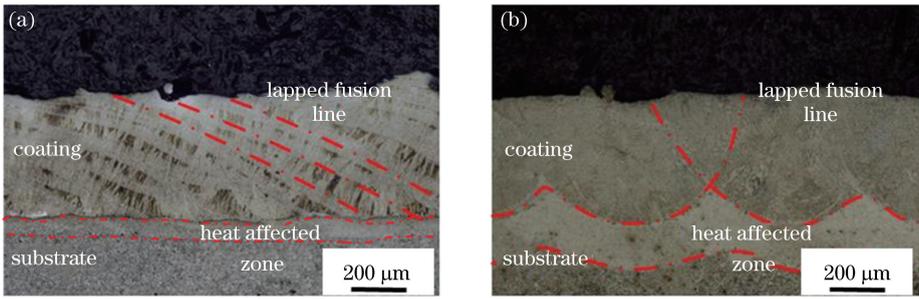


图 2 单层不锈钢涂层截面的宏观形貌。(a)超高速激光熔覆;(b)常规激光熔覆

Fig. 2 Macroscopic morphologies of single-layer stainless steel coating prepared by two methods. (a) EHLA; (b) CLA

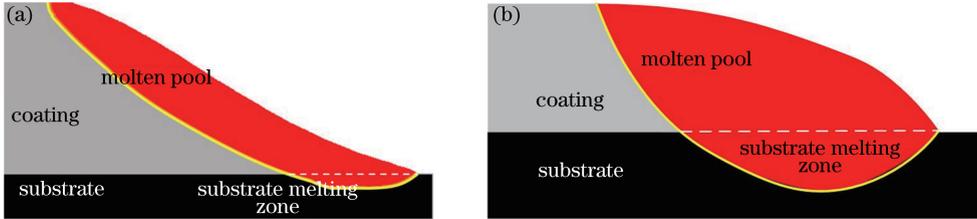


图 3 超高速和常规激光熔覆过程的熔池形态。(a)超高速激光熔覆;(b)常规激光熔覆

Fig. 3 Molten pool morphologies of EHLA and CLA. (a) EHLA; (b) CLA

从图 3(a)所示的熔池形貌可以看出,超高速激光熔覆时,每个熔池的大部分区域实际上都位于上一个单道涂层上,仅有很小部分的熔池位于基体上,这就使得基体中的热输入显著减少,从而既获得了极小的热影响区宽度和基体金属熔化量,又能保证有效的冶金结合。多层搭接使得形成的涂层组织致密,无裂纹、气孔等缺陷。从图 3(b)可以看出,常规熔覆的熔池有很大一部分依托于基体,这就导致基体受到的热辐射能量较大,从而使很大一部分基体材料进入涂层,对涂层造成稀释。较大的热输入也使得单道熔覆层的热影响区宽度增大,不仅使得基体的力学性能发生改变的影响区变大,也使得搭接区内组织粗化的面积增多,带来不利影响。

此外,超高速激光熔覆表面相对平整,涂层的表面粗糙度 R_a 可达到 $10 \mu\text{m}$,从而大大减少了后续加工的时间与去除量,显著节省了粉末材料,在提高效率的同时大大降低成本。

2.2 涂层的微观组织特征

由于超高速激光熔覆涂层为多层搭接结构,且熔池尺寸很小,因此总体上涂层的微观组织非常均匀。针对涂层表面、中部多层搭接区及底部/基体界面结合区这三个重点区域进行微观组织特征分析,具体取样位置与对应微区的组织形貌如图 4 所示。总体来看,超高速激光熔覆涂层底部/基体结合区的组织形态为平面晶和少量较粗大的树枝晶,涂层中

部和涂层表面主要由细小的树枝晶组成。

涂层表面的组织如图 4(b)所示,主要为细小、均匀的树枝晶,枝晶生长方向较为一致。由于熔池的上部与大气环境直接接触,热量散失相对较快,具有更高的冷却速度,因此形成了非常细小的树枝晶组织^[13-14]。

涂层中部的组织如图 4(c)所示,由于热量的积累,散热逐渐减慢且凝固速度逐渐增大,中部晶粒沿散热方向形成生长方向明显一致的树枝晶组织,具有连续外延生长的特性,存在明显的搭接分层现象,树枝晶生长方向近似垂直于搭接熔合线,在每两道搭接热影响处的枝晶组织略有粗化,枝晶粗化区域的宽度约为 $2 \mu\text{m}$ 。

涂层底部/基体界面结合区的组织如图 4(d)所示,底部/基体界面结合区的组织以平面晶方式生长,近结合面处的组织为较为粗大的树枝晶,其生长方向倾向垂直于底部/基体结合面,这与热量主要通过垂直于结合面的方向散失有关^[15]。

图 5 为常规激光熔覆涂层不同区域的组织。从图 5(a)可以看出,常规激光熔覆的熔池尺寸较大,涂层整体组织较为粗大,在搭接区域组织呈不均匀的现象。从图 5(b)~(d)可以看出:顶部组织为生长方向不均匀的枝晶,涂层中部为生长方向较为一致但相对粗大的树枝晶,而涂层底部的枝晶刚开始生长,尺寸较小,生长至涂层中心时枝晶逐渐长大,生长方向相对统一。枝晶生长到涂层顶部时由于散

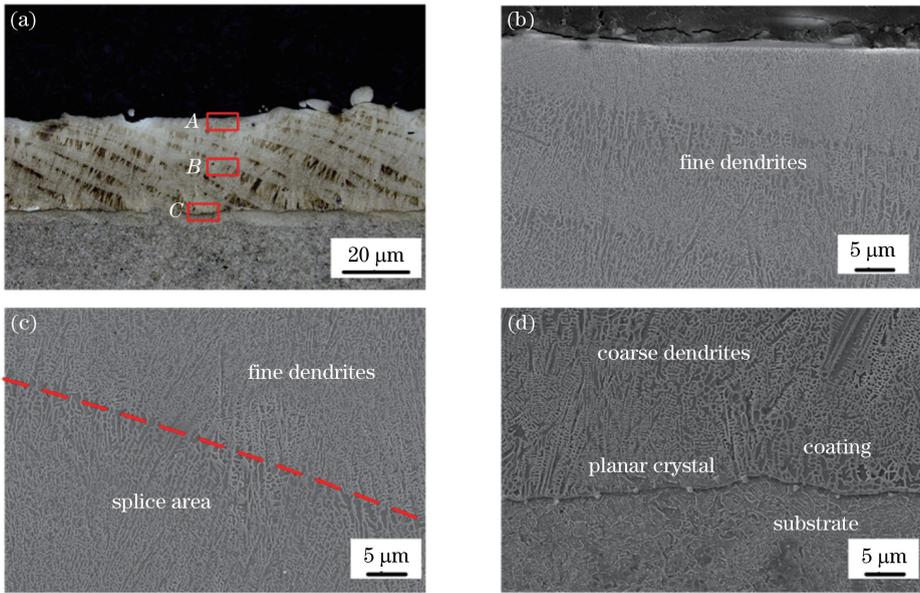


图 4 超高速激光熔覆单层多道搭接涂层的形貌。(a)涂层整体形貌；(b)涂层表面(A 区域)形貌；
(c)涂层中部(B 区域)形貌；(d)底部/基体界面结合区(C 区域)形貌

Fig. 4 Morphologies of single-layer multi-lap coatings by EHLA. (a) Macroscopic morphology of coating; (b) micro-morphology of surface of coating (zone A); (c) micro-morphology of middle part of coating (zone B); (d) micro-morphology of coating/substrate interface (zone C)

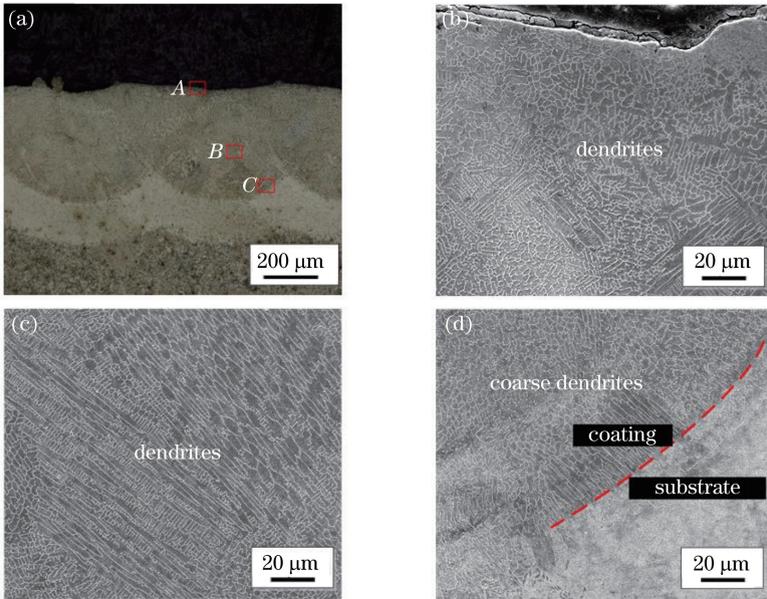


图 5 常规激光熔覆单层多道搭接涂层的形貌。(a) 涂层整体形貌；(b)涂层表面(A 区域)形貌；
(c)涂层中部(B 区域)形貌；(d)底部/基体界面结合区(C 区域)形貌

Fig. 5 Morphologies of single-layer multi-lap coatings by CLA. (a) Macroscopic morphology of coating; (b) micro-morphology of surface of coating (zone A); (c) micro-morphology of middle part of coating (zone B); (d) micro-morphology of coating/substrate interface (zone C)

热方式的改变,以及形核质点的增多,生长方向也变得杂乱,呈现不均匀生长的特性。整体上,常规激光熔覆涂层的组织相对粗大,而且枝晶的生长方向也相对比较杂乱。

图 6 为超高速激光熔覆和常规激光熔覆涂层顶面进行电化学测试位置的组织,由于超高速激光熔覆的特殊技术特点,其微观组织特征与常规激光熔覆涂层相比,组织更加致密、细小均匀。

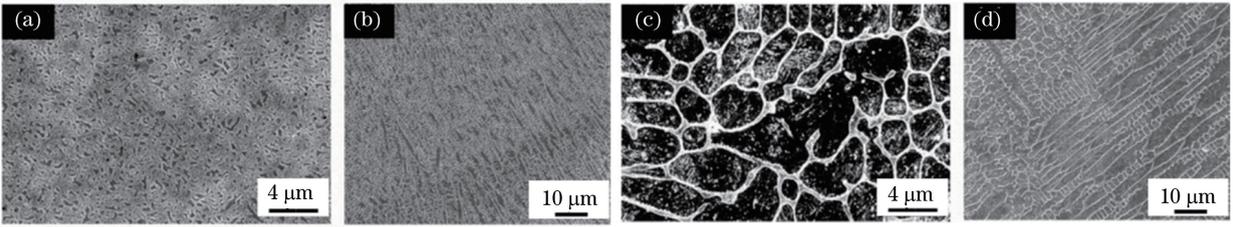


图 6 超高速激光熔覆涂层与常规激光熔覆涂层的组织对比。(a)超高速激光熔覆涂层的顶部组织;

(b)超高速激光熔覆涂层的截面组织;(c)常规激光熔覆涂层的顶部组织;(d)常规激光熔覆涂层的截面组织

Fig. 6 Comparison of microstructures of coatings prepared by EHLA and CLA. (a) Top microstructure of coating prepared by EHLA; (b) cross-sectional microstructure of coating prepared by EHLA; (c) top microstructure of coating prepared by CLA; (d) cross-sectional microstructure of coating prepared by CLA

2.3 涂层元素的分布特点

采用线扫描能谱的方法对两种工艺下的涂层与基体中的 Cr、Fe 元素的分布特征进行分析,结果如图 7 所示。超高速激光熔覆涂层和常规激光熔覆涂层中的 Cr、Fe 元素在界面附近都存在明显的过渡区。对于超高速激光熔覆而言,涂层与基体中的 Cr、Fe 元

素仅在 10 μm 厚度范围内发生相互扩散,稀释率很小,约为 4%;而常规激光熔覆的相互扩散区域约为 60 μm。超高速激光熔覆涂层中 Cr 的原子数分数约为 19%,与原始粉末中的 19.12%相当,而常规熔覆涂层中 Cr 的原子数分数约为 14%,Cr 含量降低主要是常规激光熔覆过程中母材对于涂层的稀释导致的。

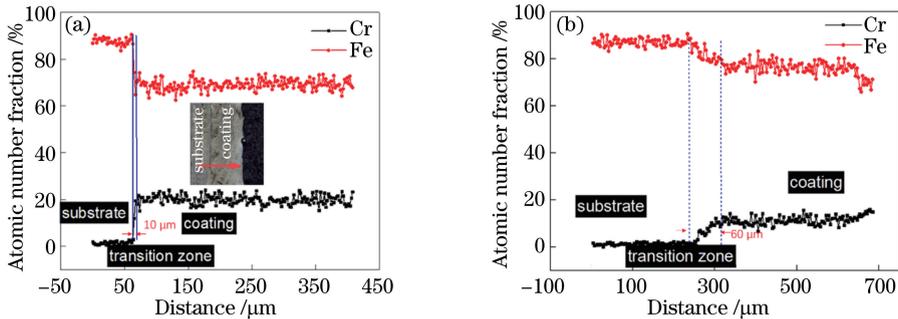


图 7 涂层中的元素分布。(a)超高速激光熔覆涂层;(b)常规激光熔覆涂层

Fig. 7 Elemental distributions of coatings. (a) Coating prepared by EHLA; (b) coating prepared by CLA

超高速激光熔覆涂层之所以形成了极窄的元素过渡区,主要是因为超高速激光熔覆的热输入很小,形成的熔池也很小,仅有很薄一层的基体发生熔化,与填充材料实现冶金结合。此外,涂层间的高搭接率形成的多层结构也有效阻碍了基体与涂层成分的混合,使得熔池只有在接触基体的非常小的范围内存在稀释区。

2.4 涂层的硬度分析

从图 8 所示的硬度分布中可以看出,超高速激光熔覆涂层和常规激光熔覆涂层的硬度都高于基体的硬度。常规激光熔覆由于较大的热输入,母材受到的热循环的影响较大,故而母材出现了一定的软化现象;而超高速激光熔覆的热影响区较小,母材只受到轻微的影响,并且超高速激光熔覆组织更加细化,故而其整体硬度要高于常规激光熔覆涂层。

2.5 涂层的 XRD 分析

从图 9 所示的 XRD 分析可知,两种涂层均主要

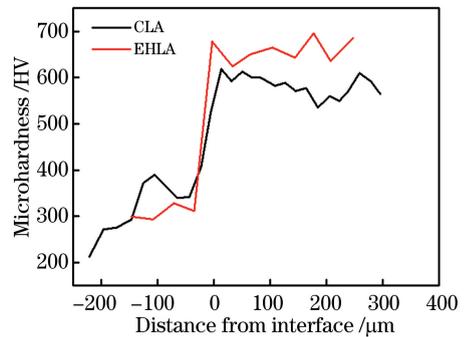


图 8 涂层的硬度分布图

Fig. 8 Hardness distribution of coating

由体心立方(BCC)结构的 α -Fe 组成。根据涂层成分和电镜分析可知,涂层主要由铁素体组成。虽然两种方法的热输入相差较多,但对涂层物相的影响不大,并没有碳化物和奥氏体等新相析出。这说明热输入只改变了涂层的晶粒尺寸,并没有对物相组成造成影响。

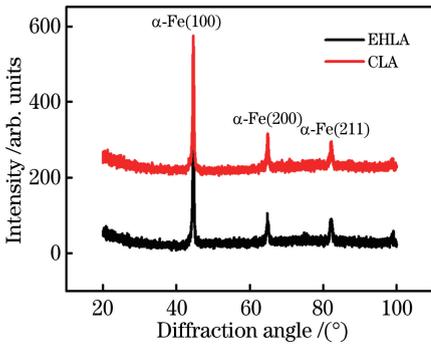


图9 超高速激光熔覆突出和常规激光熔覆涂层表面的 XRD 分析

Fig. 9 XRD analyses for surfaces of coatings prepared by EHLA and CLA

2.6 涂层的耐蚀性分析

采用电化学腐蚀方法对超高速激光熔覆涂层与常规激光熔覆涂层的耐蚀性进行测试与分析。首先,对涂层表面进行打磨抛光处理,保留涂层剩余厚度约为 150 μm。

图 10 给出了超高速激光熔覆涂层和基体的 Tafel 极化曲线,运用 Tafel 外推法确定各自的腐蚀电位(E_{corr})及腐蚀电流密度(I_{corr}),并在表 2 中给出。其中,腐蚀电流密度(I_{corr})反映的是材料的均匀腐蚀速率,数值越大,表示材料的腐蚀速率越大;腐蚀电位(E_{corr})反映的是材料的热力学腐蚀倾向,数值越大,表示材料的腐蚀倾向相对越小^[16-17]。

从图 10 可以看出,超高速激光熔覆 431 不锈钢涂层存在明显的钝化区,钝化区的出现说明涂层材料受到了保护^[18-19]。

由表 2 的数据可知,超高速激光熔覆涂层与常规激光熔覆相比,腐蚀电位 E_{corr} 提高了 0.3661 V,腐蚀电流密度 I_{corr} 降低了 $8.677 \mu A \cdot cm^{-2}$ 。超高速激光熔覆涂层的腐蚀电位 E_{corr} 大幅上升说明涂层

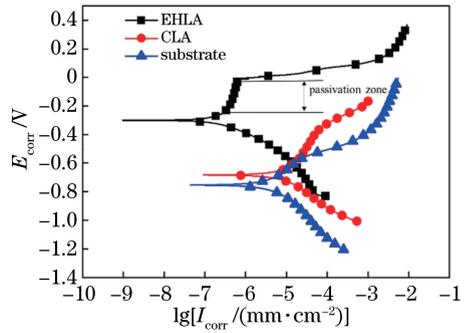


图 10 超高速激光熔覆涂层、常规激光熔覆涂层和基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 10 Polarization curves of substrate and coatings prepared by EHLA and CLA in 3.5% NaCl solution

表 2 涂层与基体的腐蚀电位、腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potentials and current densities of substrate and coatings prepared by EHLA and CLA

Sample	Corrosion potential		Corrosion current density $I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	
	E_{corr}/V			
EHLA	-0.232	0.324		
CLA	-0.5981	9.001		
Substrate	-0.754	12.235		

对腐蚀的抵抗力更强,而 I_{corr} 大幅下降则说明涂层的腐蚀速率降低。无论是钝化区的出现,还是腐蚀电位的提升,都充分证明了超高速激光熔覆获得的涂层对提高基体的耐蚀性具有显著作用。

图 11 和表 3 给出了常规激光熔覆涂层和超高速激光熔覆涂层枝晶间和枝晶内部的 Cr 含量差异。可以看到,超高速激光熔覆涂层枝晶组织更加细密均匀。从表 3 可以看出,超高速激光熔覆涂层中的 Cr 含量整体高于常规激光熔覆涂层,并且枝晶内部和枝晶间的 Cr 含量差异更小。超高速激光熔覆这种独特的组织特点,有利于其涂层工作表面的电势分布更加均匀,从而有利于提高其耐蚀性能。

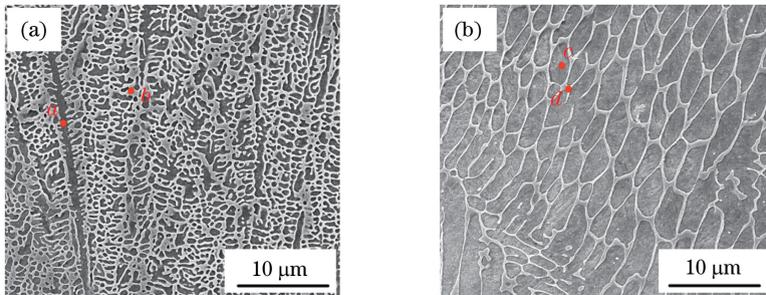


图 11 涂层枝晶的显微组织。(a)超高速激光熔覆涂层;(b)常规激光熔覆涂层

Fig. 11 Microstructures of dendrites in coatings. (a) Coating prepared by EHLA; (b) coating prepared by CLA

表 3 超高速激光熔覆涂层和常规激光熔覆涂层的枝晶内部和晶间成分差异

Table 3 Difference in chemical composition inside and between dendrites for coatings prepared by EHLA and CLA

Coating	Position	Atomic number fraction of Cr / %
EHLA coating	a	19.78
	b	20.17
CLA coating	c	12.78
	d	15.19

超高速激光熔覆涂层的晶粒细小、均匀,非常有利于提高涂层的耐蚀性能,其影响机理主要体现在以下几方面:

1) 超高速激光熔覆具有更高的 Cr 含量,有助于形成更加致密的钝化膜。

2) 均匀、细小的微观组织能够使钝化膜形核的位点增加,在表面越容易形成致密的钝化膜,钝化膜破裂后的“自愈”能力越强,因此更有利于提高耐蚀性能^[20-23]。此外,均匀的组织有效减少了因组织结构不均而引起的电偶腐蚀程度。

由于 Cr 也是影响涂层耐蚀性的主要因素之一,本研究对超高速激光熔覆涂层表面耐蚀性测试区的 Cr 含量进行了面扫描测试,得到超高速激光熔覆涂层表面与液体接触处涂层中 Cr 的原子数分数为 19%,与原始粉末中 Cr 的原子数分数基本相当,而常规熔覆涂层表面与液体接触位置中 Cr 的原子数分数约为 14%。Cr 元素能在涂层表面形成 Cr₂O₃ 膜层,可以有效地阻碍腐蚀的继续,减缓腐蚀速率^[24-25];同时 Cr 元素还有利于合金在较低的电位时进入钝化态,使表层形成完整的钝化膜,并在较低的电位维钝^[26],因而使得涂层具有优良的耐蚀性能。

3 结 论

采用超高速激光熔覆和常规激光熔覆的方法在 27SiMn 基体上成功制备出致密、无缺陷,并且具有良好冶金结合的 431 不锈钢耐蚀涂层。超高速激光熔覆具有较高的熔覆速度,比常规激光熔覆具有更高的熔覆效率。超高速激光熔覆涂层具有特殊的“多米诺骨牌”搭接形式,使得母材仅有小部分稀释到了涂层中,从而获得了不超过 4% 的稀释率。超高速激光熔覆涂层组织以细密的树枝晶为主,相较于常规激光熔覆组织更加细密均匀。超高速激光熔覆涂层中的 Cr 含量在枝晶内部和枝晶间的分布更加均匀。组织和成分均匀性提高了涂层的耐蚀性

能,使得涂层即使在 300 μm 左右的厚度下也可较好地保护基体。

超高速激光熔覆技术耐蚀性能的研究对超高速激光熔覆技术在工业中的应用具有重要意义。关于超高速激光熔覆涂层的耐蚀性能需要进一步研究,涂层内部存在的夹渣等缺陷对涂层的耐蚀性能的影响也需进一步明确。

参 考 文 献

- [1] Fouquet F, Sallamand P, Millet J P, *et al.* Microstructural and electrochemical characterization of laser deposited 18-10 austenitic stainless steel clad layers[J]. Journal de Physique IV, 1993, 3(C7): 991-994.
- [2] Li R, Ferreira M G S, Anjos M A, *et al.* Localized corrosion of laser surface clad UNS S31254 superaustenitic stainless steel on mild steel [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 88(1/2/3): 90-95.
- [3] Ren C, Li Z G, Shu D, *et al.* Microstructure and water erosion resistance property of Stellite6 coating by laser cladding on 17-4PH stainless steel surface [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(4): 0402010.
任超, 李铸国, 疏达, 等. 17-4PH 不锈钢表面激光熔覆 Stellite6 涂层组织及耐水蚀性能[J]. 中国激光, 2017, 44(4): 0402010.
- [4] Zhu H M, Li Y Z, Zhang Z Y, *et al.* Mechanical and corrosion properties of martensite/ferrite duplex stainless steel prepared via laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 1202012.
朱红梅, 李勇作, 张振远, 等. 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[J]. 中国激光, 2018, 45(12): 1202012.
- [5] Ye S Y, Liu J Y, Yang W. Microstructure and properties of laser clad 316L stainless steel layer [J]. Surface Technology, 2018, 47(3): 48-53.
叶四友, 刘建永, 杨伟. 激光熔覆 316L 不锈钢涂层组织和性能的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 48-53.
- [6] Zhang M M, Liu B, Bai P K. Microstructure and properties of laser cladding of 316L stainless steel on hydraulic support tube[J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation, 2017, 8(2): 154-161.
张美美, 刘斌, 白培康. 液压支架管激光熔覆 316L 不锈钢涂层组织与性能研究[J]. 测试科学与仪器, 2017, 8(2): 154-161.
- [7] Yuan Q L, Feng X D, Cao J J, *et al.* Research progress in laser cladding technology [J]. Materials Review, 2010, 24(3): 112-116.

- 袁庆龙, 冯旭东, 曹晶晶, 等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(3): 112-116.
- [8] Kelbassa I, Gasser A, Meiners W, et al. High speed LAM[M] // Hinduja S, Li L. Laser technology: additive manufacturing. London: Springer, 2012: 381-385.
- [9] Schopphoven T, Gasser A, Wissenbach K, et al. Investigations on ultra-high-speed laser material deposition as alternative for hard chrome plating and thermal spraying[J]. Journal of Laser Applications, 2016, 28(2): 022501.
- [10] Xu P, Lin C X, Zhou C Y, et al. Wear and corrosion resistance of laser cladding AISI 304 stainless steel/ Al_2O_3 composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 238: 9-14.
- [11] Daze X L, Zhu Y Y, Li Z G. Effect of laser power on microstructure and properties of laser cladding Fe-Co-B-Si-Nb coatings [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(3): 52-56.
达则晓丽, 朱彦彦, 李铸国. 激光功率对激光熔覆 Fe-Co-B-Si-Nb 涂层组织和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 52-56.
- [12] Luo K Y, Jing X, Sheng J, et al. Characterization and analyses on micro-hardness, residual stress and microstructure in laser cladding coating of 316L stainless steel subjected to massive LSP treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 673: 158-169.
- [13] 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.
- [14] He H B, Yang M M, Huang X B, et al. Wear resistance and corrosion resistance of different laser cladding layers on surface of screw steel [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2017, 41(10): 11-14, 19.
何骅波, 杨梦梦, 黄晓波, 等. 螺杆钢表面不同激光熔覆层的耐磨与耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2017, 41(10): 11-14, 19.
- [15] Li Z B. Study on microstructure and properties of Ni-based composite laser cladding layers [D]. Jinan: Shandong University, 2013.
李泽邦. Ni 基复合粉末激光熔覆层组织与性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [16] Ferreira S L C, Queiroz A S, Korn M D G A, et al. Determination of nickel in alkaline salts by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy using 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol for preconcentration and separation[J]. Analytical Letters, 1997, 30(12): 2251-2260.
- [17] Guo Z, Wen Y H, Hu S P, et al. Microstructure and mechanical properties of acicular ferrite steel[J]. Development and Application of Materials, 2007, 22(6): 5-8.
郭振, 温永红, 胡水平, 等. 针状铁素体钢的组织类型及对性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(6): 5-8.
- [18] Zhang Y B, Su C W, Zhang C K, et al. Microstructure of Ni-Fe alloy and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution[J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(12): 1-4, 17.
张郁彬, 苏长伟, 张长科, 等. 镍铁合金的微观结构及其在 3.5% 氯化钠溶液中的腐蚀行为[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(12): 1-4, 17.
- [19] Yu Y S, Ni H J, Wen J L. A study on laser cladding of iron-based alloy [J]. China Surface Engineering, 2004, 17(4): 24-27, 31.
于有生, 倪火炬, 温家伶. 铁基合金激光熔覆的研究[J]. 中国表面工程, 2004, 17(4): 24-27, 31.
- [20] Qiu X W. Preparation technology and microstructure & properties of AlCoCrCuFeNiTi high-entropy alloy coatings by laser cladding [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2014.
邱星武. 激光熔覆制备 AlCoCrCuFeNiTi 系高熵合金涂层工艺及其组织性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2014.
- [21] Hua X Z, Liu H Y, Tang Y J, et al. Influence of Mg on corrosion behavior of SiCp/Al composites[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(1): 13-17.
华小珍, 刘华英, 唐永进, 等. Mg 对 SiCp/Al 复合材料腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 13-17.
- [22] Zhang J W, Wang W X, Huang Y P, et al. Electrochemical corrosion properties for weld metal of austenitic stainless steel [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(2): 103-107.
张俊旺, 王文先, 黄延平, 等. 奥氏体不锈钢焊缝金属的电化学腐蚀性能[J]. 焊接学报, 2007, 28(2): 103-107.
- [23] Wu G F. Microstructure and properties of surfacing welded joint by hot tire tungsten inert-gas welding process[J]. Welding & Joining, 2013(11): 23-27.
伍光凤. BHW35 钢热丝 TIG 堆焊接头组织及性能研究[J]. 焊接, 2013(11): 23-27.
- [24] Zhao F F, Sun H L, Sun K. Microstructure & performance of 316L laser cladding on 45 steel substrate[J]. Laser & Infrared, 2007, 37(8): 712-714.
赵方方, 孙会来, 孙宽. 45 钢表面激光熔覆 316L 涂

- 层显微组织与性能[J]. 激光与红外, 2007, 37(8): 712-714.
- [25] Feng X D. Research on the microstructure and corrosion resistance of Ni-based alloy coatings by laser cladding on the soft steel[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2011.
冯旭东. 低碳钢表面激光熔覆镍基涂层组织及耐蚀性研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2011.
- [26] Wu X Q, Hu H L, Xie F Q, *et al.* Microstructure and corrosion properties of plasma arc spraying Ni-based coatings[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(5): 13-17.
吴向清, 胡慧玲, 谢发勤, 等. 等离子喷涂镍基合金涂层的组织与耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2011, 24(5): 13-17.