激光熔覆 Lc-Sr-31(Fe 基)涂层的高温氧化行为

韩晓辉¹**,谢韶²,李洪玉²,刘艳²,陈辉²*
¹中车青岛四方机车车辆股份有限公司,山东青岛 266111;
²西南交通大学材料科学与工程学院,四川成都 610031

摘要 利用激光熔覆的方式将 Lc-Sr-31(Fe 基)合金粉末堆积在高速列车制动盘铸钢材料表面,以获得具有抗高温 氧化性能的 Fe 基合金熔覆层。采用光学显微镜、扫描电子显微镜、能谱分析仪、X 射线衍射仪等研究了熔覆层在 650 ℃高温下经历不同氧化时间后的氧化膜组织及物相组成,进而得出该涂层体系抗高温氧化腐蚀的机理。结果 显示:所制备的 Fe 基熔覆层与基体材料呈冶金结合状态,且无裂纹、气孔等缺陷;在 650 ℃下连续静置 100 h后,熔 覆层表面形成了致密的 Cr₂O₃ 和 SiO₂氧化膜,氧化增重现象不明显;当高温氧化时间延长至 200 h后,熔覆层表面 出现了较多不连续的 FeCr₂O₄ 尖晶石氧化物,为基体材料提供持续的抗氧化能力。

关键词 激光技术;激光熔覆;Fe基合金;高温氧化

中图分类号 TG174.4 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1202003

High Temperature Oxidation Behavior of Lc-Sr-31 (Fe-Based) Coatings Produced via Laser Cladding

Han Xiaohui^{1**}, Xie Shao², Li Hongyu², Liu Yan², Chen Hui^{2*}

¹CSR Qingdao Sifang Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266111, China;

²School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031, China

Abstract The Lc-Sr-31 (Fe-based) alloy powder was deposited on the surface of the cast-steel material of a highspeed train-brake disk via laser cladding to obtain a composite coating with high temperature oxidation resistance. Optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffractometer were used to study the oxide film microstructure and phase composition of the Fe-based cladding layer, which was produced at different oxidation time at 650 °C. Furthermore, the mechanism of high-temperature oxidation corrosion resistance was obtained. The results show that the Fe-based cladding layer and matrix material are metallurgically bonded and there are no defects such as cracks and pores. After 100-h oxidation treatment at 650 °C, the dense $Cr_2 O_3$ and SiO_2 oxide films are formed on the surface of the cladding layer and there is no clear oxidation mass gain. When the high temperature oxidation time is extended to 200 h, several discontinuous FeCr₂O₄ spinel oxides appear on the surface of the cladding layer, which provides continuous oxidation resistance for the matrix material.

Key words laser technique; laser cladding; Fe-based alloy; high-temperature oxidation OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390

1 引 言

高速列车在制动过程中,高接触应力及周期性 惯性制动导致的表层氧化现象是制动盘部件失效的 主要原因之一^[1-2]。在高温条件下,如果能够在材料 表面获得连续的高致密度氧化膜,就能有效延缓甚 至消除基体氧化腐蚀现象的发生^[3],因此可以尝试 采用表面改性的方法,在不改变制动盘材料特性的 前提下,获得具有较高抗氧化侵蚀能力的功能涂层。

激光熔覆作为一种先进的表面加工手段,能够 高效地在基体材料表面快速成形,具有热影响区与 热变形量小等优势^[4],已被广泛应用于构件表层修

收稿日期: 2019-06-11; 修回日期: 2019-07-19; 录用日期: 2019-08-07

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0305905)

^{*} E-mail: xnrpt@163.com; ** E-mail: 13793237339@139.com

复及制备耐磨耐高温涂层等领域。

目前应用得较为成熟的激光熔覆粉体主要为 Fe基、Co基和 Ni 基自熔性合金粉末。Fe 基熔覆 合金与制动盘的成分相近,在熔覆过程中与基体的 相容性较好。Fe 基熔覆层可以提高基体材料在特 殊场合的服役性能^[5]。Cr 元素在高温下可生成稳 定的氧化物薄膜,阻止基体进一步发生高温氧化腐 蚀,有利于提高合金的抗高温氧化性;此外,Cr 还可 与基体形成固溶体,实现固溶强化^[6]。Ni 元素可以 细化晶粒,提高材料的塑韧性及耐蚀性。Mo 元素 可以促进晶格畸变,强化基体。

在激光熔覆层的抗高温氧化性能方面,国内 外学者开展了一系列工作^[6-8],研究了熔覆粉末成 分、熔覆工艺等对涂层组织和性能的影响,但目前 的相关研究并不充分,对不同服役环境下构件如 何选择熔覆材料及其熔覆工艺还未形成统一的 认识。

基于上述分析,同时考虑到价格因素,本文针对 以 Cr、Ni、Mo 为主要强化元素的 Fe 基粉体的熔覆 工艺及熔覆层性能开展研究,重点关注熔覆前后材 料抗高温氧化腐蚀的能力,并提出了熔覆层抗高温 氧化性能的机理。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

激光熔覆基体材料为高速列车制动盘用铸钢材料,熔覆粉末为 Lc-Sr-31 牌号的赫格拉斯商用粉。 基体材料和熔覆粉末的化学成分如表1所示。

表 1 基体材料及熔覆粉末的化学成分

| Γable 1 Chemical composition of substrate material and cladding po | wder |
|--|------|
|--|------|

| Material | | | | Ma | ss fraction , | / % | | | |
|-----------|------|------|------|------|---------------|------|-------|-------|------|
| | С | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | Р | S | Fe |
| Substrate | 0.34 | 0.26 | 0.67 | 0.97 | 0.02 | 0.16 | 0.011 | 0.004 | Bal. |
| Lc-Sr-31 | 0.18 | 0.92 | 0.11 | 16.8 | 1.83 | 1.95 | 0.006 | 0.015 | Bal. |

图 1 所示为基体材料的组织,在熔覆前其经过 淬火和回火处理,组织为均匀细小的回火索氏体,具 有较为优良的塑韧性和耐磨性。

图 2 所示为 Lc-Sr-31 铁基熔覆粉末的微观形 貌,由图可知粉末颗粒大多呈棒状或椭球状,粒度为 45~160 µm。为保证熔覆质量,在激光熔覆前,粉 末需要在 80~90 ℃的保温炉中保温 40 min 左右, 以降低其中的水分含量。



图 1 基体材料的微观组织

Fig. 1 Microstructure of substrate material

2.2 试验方法

熔覆试验采用的激光器为 IPG 公司生产的 YLS-4000型光纤激光器,激光波长为 1.064 μm,最 大输出功率为 4 kW。送粉器为 DF-5000型送粉 器,通过调节电机的电压来控制电机转速,最终达到 控制送粉量的目的。在高纯氩气保护下,采用同轴 送粉方式,对 Lc-Sr-31 铁基粉末进行多层多道激光



图 2 Lc-Sr-31 熔覆粉末的形貌

Fig. 2 Morphology of Lc-Sr-31 cladding powder

熔覆,熔覆功率为2000 W,送粉速率为15 g/min, 送粉载气流量为3.5 L/min,扫描速度为 280 mm/min,搭接率为30%。

激光熔覆层制备完成后,沿垂直于熔覆方向取 样,然后对样品依次进行粗磨、精磨、抛光处理,再用 王水对试样进行腐蚀,之后采用光学显微镜(OM) 观察熔覆界面的微观组织。将基体材料和熔覆层试 样切割成多个尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm 的 样品,并将非工作面用高温胶密封,放置入 KXX-2.5-10A 型箱式电阻炉中,调整箱内温度为 650 ℃, 每隔 10 h取出一个试样称重,称重用天平的精度为 0.01 mg。

利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪 (EDS)及X射线衍射仪(XRD)等对高温氧化后样 品的表面进行组织和物相分析,对比熔覆层材料与 基体金属的抗高温氧化性能。

3 结果与讨论

3.1 熔覆层的显微组织

图 3 所示为多层多道 Fe 基熔覆层横截面的微观 组织形貌,可以看到,熔覆层主要由枝晶和网状胞晶 组成,组织致密,界面结合良好,无任何缺陷特征。观 察界面处的组织可以发现,在较高温度梯度及高冷速 凝固过程中,熔合区呈现出典型的强制性外延生长特 征。此外,由于激光熔覆过程中的冷速较大,因此热 影响区以马氏体组织为主,而结合界面处则出现了较 多数量的亮白组织。这是因为在激光熔覆过程中,熔 池底部的凝固速度最小,温度梯度最大,从而产生了 平行于界面生长的平界面生成层。此外,可以观察到 条带状枝晶组织贯通基体材料与熔覆层,且 EDS 分 析结果证实靠近母材侧发生了大量元素迁移的现象, Cr 含量显著增加,这也从侧面说明了该工艺条件下 熔覆层与基体材料实现了良好的冶金结合。





3.2 氧化动力学曲线

为描述熔覆层的抗高温氧化行为,分别记录基体材料以及 Fe 基熔覆层的单位面积增重,并绘制 其氧化动力学曲线。氧化增重的计算公式^[9]为

$$\delta = (\omega - \omega_0)/s, \qquad (1)$$

式中:δ为单位面积上的氧化增重(mg/mm²);s为 熔覆层的表面积(mm²);ω和ω。分别为氧化前后试 样的质量(mg)。进而可以得到基体材料与 Fe 基熔 覆层在 650 ℃下的氧化动力学曲线,如图 4 所示。

不难看出:在650℃下的各时间段内,基体材料 的氧化增重呈线性增长,且远大于熔覆层;相比之 下,熔覆层的氧化过程缓慢,氧化增重曲线出现了较 小程度的"分级台阶"现象,即其氧化动力学曲线在 前70h内呈抛物线递增规律,而在70~130h出现 明显的"钝化"作用,氧化趋势减缓,在随后的130~ 200h内又发生周期性的变化,但此阶段的氧化增 重与70~130h"钝化"阶段的差异极小,可忽略不



图 4 基体材料与 Fe 基熔覆层的氧化动力学曲线 Fig. 4 Oxidation kinetics curves of substrate and Fe-based cladding layer

计。为方便拟合计算,将 70~200 h 视为熔覆层在 高温氧化过程的"钝化"阶段。

$$\delta^n = k_{\rm p} t , \qquad (2)$$

式中: δ 为氧化增重; n 为氧化指数; k_p 为氧化速率; t 为氧化时间。根据(2)式可分别计算得到基体材 四 微 儿

| 料与 Fe 基熔覆层的氧化指数及氧化速 | 率,结果如 | 化指数以及更低的氧化速率,即具有更加优异的抗 |
|---------------------|--------------------|--------------------------|
| 表2所示。由表2可知,Fe基熔覆层具表 | 有更高的氧 | 高温氧化性能。 |
| 表 2 | 基体与铁基熔覆层 | 层的氧化动力学常数 |
| Table 2 | Oxidation kinetics | s constants of substrate |
| | and Fe-based cla | adding layer |

| Material | Oxidative index n | Oxidation rate $k_p/(10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | Time /h | Fit coefficient R^2 |
|-----------------|---------------------|--|---------|-----------------------|
| Substrate metal | 1.03 | 7.59 | 0-200 | 0.9981 |
| Cladding layer | 1.41 | 1.42 | 0-70 | 0.9601 |

3.3 基体材料与熔覆层表面氧化膜的物相分析

分别测得了基体材料与熔覆层材料在不同高温 氧化时间后表面的物相,结果如图 5 所示。由 图 5(a)可以看出:原始基体材料表面的主相为 α -Fe 固溶体;高温氧化 100 h后,主峰为 α -Fe 固溶体和 Fe₂O₃、Cr₂O₃相;高温氧化 200 h后,几乎不存在 α - Fe相,物相多以Si、Cr、Mn氧化物的形式存在,说明基体材料已被严重氧化。相比之下,原始Fe基 熔覆层以及分别经历100h和200h高温氧化后的 熔覆层表面,主峰均为(Fe、Cr)的α固溶体,并出现 少量Cr、Si氧化物的峰,表明熔覆层具有优良的高 温稳定性。



图 5 基体与熔覆层高温氧化前后的物相。(a)基体;(b)熔覆层

Fig. 5 Phase of substrate and cladding layer before and after high temperature oxidization. (a) Substrate; (b) cladding layer

3.4 高温氧化过程中形貌及组织的变化特征

通过观察基体材料高温氧化后的表面形貌

(图 6)可知,在经历 100 h 的高温氧化后,原始光滑 致密的基体材料表面变得疏松多孔。氧化微孔的存



图 6 基体经不同高温氧化时间后的表面形貌特征。(a)(b) 100 h;(c)(d) 200 h

Fig. 6 Surface morphology features of substrate after high-temperature oxidation for different processing time. (a)(b) 100 h; (c)(d) 200 h 在为高温气流和氧原子提供持续扩散的通道,加快 了基体材料的高温氧化腐蚀进程。当氧化时间延长 至 200 h后,表面氧化膜上孔洞增多,尺寸增大,如 图 6(c)、(d)所示,在热应力的作用下,氧化膜开裂 甚至剥离材料表面。对比氧化不同时间后基体表面 氧化膜的 EDS 结果(表 3)可以发现,高温氧化200 h 后,Si、Mn、Cr、O 含量明显升高,而 Fe 含量降低,这 进一步证明了表层氧化物聚集现象对制动盘材料的 抗氧化腐蚀性能十分不利。

表 3 高温氧化不同时间后基体表面的元素含量 Table 3 Element contents of substrate surface after high-temperature oxidation for different time

| Time /h | Mass fraction $/ \frac{0}{0}$ | | | | | | |
|-----------|-------------------------------|------|------|------|-------|--|--|
| 1 mie / n | Ο | Si | Mn | Cr | Fe | | |
| 100 | 22.59 | 0.08 | 0.31 | 0.14 | 75.56 | | |
| 200 | 28.99 | 0.32 | 0.48 | 0.44 | 65.63 | | |

相比之下,熔覆层经100h高温氧化后,表面致 密,无疏松组织特征,同时分布着较少数量的亮白色 不规则块状尖晶石类化合物(如图7所示),与文献 [8]结果相似。在本文所用的 Fe 基熔覆粉末中, Cr 元素的含量较高(质量分数约为16.8%),同时存在 少量 Si 元素,因此在高温条件下更容易形成致密的 Cr₂O₃和少量SiO₂膜层,提高了材料抗氧化腐蚀的 能力[11-12]。除此之外,如表4所示,在分析晶界处(1 区)及晶粒内部(2区)元素成分时发现,尽管原始组 织中存在组织偏析现象,晶界处 Cr 元素含量略高于 晶粒内部,但在氧化100h后,晶界与晶内Cr元素 含量的差异明显增大,因此可以推测在高温氧化过 程中, Cr 元素有向晶界扩散趋势, 并在晶界处以 Cr₂O₃的形式稳定存在;同时,熔覆层表面 Si 元素 含量相比于原始粉末(0.916%)也显著增大,这也解 释了 Fe 基熔覆层氧化增重在前 100 h 内呈抛物线 式增长的原因,正是Cr、Si元素的迁移,才导致表层 致密氧化膜层的生成,并由此产生"钝化"作用,从而



图 7 熔覆层经 100-h 高温氧化后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of cladding layer after 100-h high-temperature oxidation

降低了熔覆层在高温下的氧化速率,提高了材料的 抗高温氧化性能。

表 4 高温氧化 100 h 后熔覆层表面的元素含量

Table 4 Element contents of cladding layer surface after 100-h high-temperature oxidation

| Zono | Mass fraction / % | | | | | |
|------|-------------------|------|-------|-------|------|------|
| Zone | Ο | Si | Cr | Fe | Mo | Ni |
| 1 | 15.89 | 4.93 | 21.99 | 55.33 | 0.61 | 1.25 |
| 2 | 10.45 | 4.04 | 12.80 | 70.50 | 0.62 | 1.60 |

延长高温氧化时间至 200 h 后,熔覆层表面出 现了不连续的黑色氧化膜区域,图 8 所示为此阶段 熔覆层表面的宏观形貌特征。进一步观察黑色氧化 膜区(A 区)与无氧化特征区(B 区)的微观形貌后可 以发现:B 区的微观形貌与氧化 100 h 后熔覆层的 形貌相似,但无法分辨其晶界特征,整体表现为致密 且连续的氧化膜组织;A 区则出现了较多的不规则 块状形貌,与图 7 中晶界处分布的物质相似。EDS 分析结果(表 5)表明,该类白色块状氧化物的主要 成分为 Fe、Cr、O,同时包含大量的 Cr 元素,远高于 氧化 100 h 熔覆层及原始粉体中的 Cr 含量,说明在 此阶段大量的 Cr 元素由基体向表面迁移,并与 O 元素反应,增大了氧化膜的致密度。结合 XRD 物 相结果也可以进一步证实该类不规则块状物质为



图 8 熔覆层经 200 h 高温氧化后的表面形貌。(a)宏观形貌;(b) A 区;(c) B 区 Fig. 8 Surface morphologies of cladding layer after 200-h high-temperature oxidation. (a) Macrostructure; (b) area A; (c) area B

表 5 高温氧化 200 h 后熔覆层表面的元素含量 Table 5 Surface element contents of cladding layer after 200-h high-temperature oxidation

| 7 | Mass fraction / % | | | | | |
|------|-------------------|------|-------|-------|------|------|
| Zone | 0 | Si | Cr | Fe | Mo | Ni |
| 1 | 21.87 | 1.06 | 36.87 | 38.87 | 0.56 | 0.77 |
| 2 | 12.25 | 1.22 | 17.20 | 67.53 | 0.42 | 1.38 |

FeCr₂O₄ 化合物(Cr₂O₃ 和 FeO 复合而成),且此类 氧化物结构致密、导电性差,能够有效降低离子在其 内部的扩散速度^[13]。该化合物的出现可以解释氧 化增重曲线上出现的二次"分级台阶"现象,为基体 材料提供抵了抗氧化腐蚀的二级保护,使材料表现 出较好的抗高温氧化性能。

4 结 论

通过激光熔覆表面改性的方式在高速列车制动 盘材料表面获得了与基体材料呈冶金结合特征的 Fe 基涂层,比较了熔覆前后材料抗高温氧化腐蚀的 能力,并研究了熔覆层抗高温氧化的机理,得出以下 结论:1)熔覆层与基体材料呈冶金结合,微观组织以 垂直于熔合线生长的枝晶组织及网状的胞晶组织为 主。2)在静态循环氧化测试中,熔覆层的氧化指数 为1.41,高于基体材料的1.03,氧化速率为1.42× 10⁻³, 远远低于基体材料的7.59×10⁻³。3) 经 650 ℃/100 h 的氧化处理后,基体表面呈疏松多孔 特征,当氧化时间延长至 200 h 后,表面氧化膜上的 孔洞增多,孔洞尺寸显著增大;熔覆层表面的氧化膜 主要分为两种(即在氧化 100 h 时形成的致密的 Cr₂O₃、SiO₂氧化膜,以及氧化 200 h 后形成的呈多 面体结构的 FeCr₂O₄ 尖晶石类化合物),可显著提 高材料的抗高温氧化能力。

参考文献

[1] Wang H Y, Li Z J, Mo S X, et al. Development on failure analysis and material design on brake disc of high-speed train[J]. Welding & Joining, 2007(3): 14-17.
王红英,李志军,莫守形,等. 高速列车制动盘失效

分析及材料研究的进展[J]. 焊接, 2007(3): 14-17.

- [2] Song B Y, Gao F, Chen J G, et al. Development of materials for high-speed train brake discs[J]. China Railway Science, 2004, 25(4): 11-17. 宋宝韫,高飞,陈吉光,等.高速列车制动盘材料的 研究进展[J]. 中国铁道科学, 2004, 25(4): 11-17.
- [3] Zhang W P, Liu S. Study of continuous temperature changing on 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.

[4] Sun R L, Niu W, Lei Y W, et al. Tribological properties in vacuum of TiB₂-TiC/Ni laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(5): 131-135.
动花语 生住 重點文 第 住众主面徵来修要

孙荣禄,牛伟,雷贻文,等. 钛合金表面激光熔覆 TiB₂-TiC/Ni复合涂层的真空摩擦磨损性能[J].材 料热处理学报,2012,33(5):131-135.

- [5] Zhang X H, Chao M J, Liang E J, et al. In-situ synthesis of TiC-ZrC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. Chinese Journal of 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.
- [6] He D Y, Wang X F, Cui L, et al. Investigation of chromium content on elevated oxidation resistance of iron-based coating [J]. Journal of Materials Engineering, 2009, 37(8): 24-27. 贺定勇, 王晓芳, 崔丽, 等. 铬含量对铁基涂层抗高 温氧化性能的影响[J]. 材料工程, 2009, 37(8): 24-27.
- [7] Xu J L, Zhou J Z, Tan W S, et al. High-temperature oxidation resistance of Co-based alloy coatings by ultrasonic vibration assisted laser cladding
 [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46 (1): 0102006.
 徐家乐,周建忠,谭文胜,等. 超声振动辅助激光熔 覆结其合全涂层的拉亮泪氨化性能[J] 中国激光

覆钴基合金涂层的抗高温氧化性能[J].中国激光, 2019, 46(1): 0102006.

- [8] Han B, Li M Y, Wang Y. High-temperature oxidation properties of Fe-based alloy coating prepared by laser cladding [J]. Chinese Journal of 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.
- [9] Maliutina I N, Si-Mohand H, Sijobert J, et al. Structure and oxidation behavior of γ-TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 319: 136-144.
- [10] Liu H X, Li Z X, Zhang X W, et al. Effect of heat treatment on high-temperature oxidation resistance of high niobium Ti-Al intermetallic coating fabricated by laser in situ synthesis on titanium alloy [J]. Acta

Metallurgica Sinica, 2017, 53(2): 201-210. 刘洪喜,李正学,张晓伟,等. 热处理对钛合金表面 激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物涂层高温抗 氧化行为的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(2): 201-210.

- [11] Long J P, Yin C, Deng M, et al. Study on high temperature oxidation behavior of 1Cr18Ni9Ti heatresistant stainless steel [J]. Hot Working Technology, 2008, 37(18): 1-3.
 龙剑平,胤弛,邓苗,等. 1Cr18Ni9Ti 高温氧化行为 研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(18): 1-3.
- [12] Li L, Chen W, Chen D M, et al. Oxidation behavior

of 00Cr25Ni22Mo2N austenitic stainless steel at high temperature[J]. Iron & Steel, 2016, 51(1): 94-97. 李磊,陈伟,陈德敏,等. 00Cr25Ni22Mo2N 奥氏体 不锈钢的高温氧化行为[J]. 钢铁, 2016, 51(1): 94-97.

 Zhang S, Zhang C H, Wen Z, et al. Microstructure and performance of a laser clad Co-based alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(3): 220-223.

张松,张春华,文忠,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.