

GCr15 钢激光 B₄C/Cr 合金化层的组织及耐蚀性能童冰倩^{1,2,3}, 李振兴^{1,2,3}, 张群莉^{1,2,3}, 姚喆赫^{1,2,3}, 陈智君^{1,2,4}, 姚建华^{1,2,3*}¹浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;²浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 浙江 杭州 310023;³浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;⁴杭州博华激光技术有限公司, 浙江 杭州 311199

摘要 采用激光合金化技术在 GCr15 钢表面制备了耐腐蚀的 Cr 合金化层,用扫描电子显微镜、能谱仪和 X 射线衍射仪分析了合金化层的显微组织和物相,并测试了合金化层的硬度和电化学腐蚀性能。实验结果表明,合金化层与基材呈良好的冶金结合,显微组织为典型的枝晶组织。相比纯 Cr 粉获得的合金化层,B₄C/Cr 混合粉末获得的合金化层组织更精细,且存在 Fe₂B 和 CrB 两种新的强化相。B₄C 的添加在一定程度上提高了合金化层的硬度和耐蚀性。当 B₄C 与 Cr 两种粉末的质量比为 1:16 时,合金化层的显微硬度约为 621 HV,是基体的 2~3 倍,且腐蚀电位较高,耐腐蚀性好。

关键词 激光光学; GCr15 钢; 激光合金化; Cr 合金化层; 硬度; 腐蚀性能

中图分类号 TG178; TG174.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1002119

1 引言

GCr15 钢是一种典型的高碳钢,具有硬度高、耐磨性好等特点,已广泛应用于汽车工业、航空设备、矿山机械、船舶运输等领域^[1-2]。但 GCr15 钢的耐蚀性较差,腐蚀环境下用其制备的零件容易发生早期疲劳失效,如在海洋装备中服役时,氯离子的侵蚀作用会导致零件的使用寿命较短。Fu^[3]研究了热轧 GCr15 钢的显微结构和腐蚀机理,结果表明,热轧 GCr15 钢晶界处会最先发生腐蚀,原因是晶界处具有富 Cr 的 C 化物,晶界附近存在明显的贫 Cr 区。刘珑等^[4]的研究表明,GCr15 钢经过淬火和低温回火处理后,局部存在诱发腐蚀的活性点,容易引起严重的局部腐蚀。Xie 等^[5]研究了热处理对 AISI 52100 钢冲蚀、腐蚀行为的影响,发现在 650 °C 对淬火试样进行 10 h 回火处理可有效减缓 AISI 52100 钢的腐蚀速率,原因是回火处理消除了淬火过程形成的残余应力。综上所述,调整材料的组织结构可

在一定程度上改善 GCr15 钢的耐蚀性。但耐蚀性和材料的成分密切相关,单独调整组织的方式存在一定的局限性。因此,人们用表面合金化技术调整 GCr15 钢的表面成分。Lu 等^[6]用离子注入方法提升 GCr15 钢表面的 B、N、Cr 和 Mo 含量后发现,GCr15 钢的局部腐蚀速度明显减慢。Sartwell 等^[7]将可形成强氧化物的元素 Ta 和 Nb 注入 AISI 52100 钢中,以减小 AISI 52100 钢的腐蚀电流,进而改善材料的耐蚀性。Fernandes 等^[8]用盐浴热反应沉积方法在 GCr15 钢表面制备了 NbC 涂层,可提高材料的硬度和耐磨性,同时改善了其耐蚀性能。

激光表面合金化(LSA)是一种典型的表面强化技术,常用于调整金属表面的元素和组织分布,在提升金属材料表面力学性能和耐蚀性能方面具有广阔的应用前景。吴敢等^[9]通过激光 N 合金化在 GCr15 钢表面制备了富 N 合金化层,结果表明,该合金化层的致密度及硬度较高,且耐磨性较好。王瑞等^[10]通过激光 B 化处理,使 GCr15 钢的磨损率

收稿日期: 2020-10-27; 修回日期: 2020-12-08; 录用日期: 2020-12-16

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0407300)、国家自然科学基金(51705460)、浙江省省属高校基本科研业务费项目(科技类)(RF-C2019003)

*E-mail: laser@zjut.edu.cn

降低了 67.55%。

目前关于 GCr15 钢 LSA 的研究多集中在 N、B 等元素的合金化,且对合金化层耐蚀性的研究较少。Cr 元素常被用来提升金属材料的耐蚀性,原因是该元素在腐蚀体系中会形成氧化物层并粘附在金属表面,阻碍腐蚀的进行,从而提升腐蚀电位。因此,本文采用 B_4C/Cr 混合粉末,对 GCr15 钢进行了 LSA,通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)分析了合金化层的组织和物相,并研究了 B_4C 对合金化层物相、硬度、耐蚀性的影响。

2 实验设备与方法

实验材料为球化态的 GCr15 钢,其化学元素的质量分数如表 1 所示,硬度约为 230 HV。合金化过程中采用 $m(B_4C) : m(Cr) = 1 : 8$ 、 $m(B_4C) : m(Cr) = 1 : 16$ 的 B_4C/Cr 混合粉末以及纯 Cr 粉三种合金化粉末,其中,Cr 粉的粒径约为 $120 \mu m$, B_4C 粉的粒径约为 500 nm ,两种粉末的纯度均大于 99%。用行星球磨机(QM-3SP4)对不同质量比的 B_4C/Cr 粉末进行研磨,使两种粉末混合均匀,最后

将均匀混合后的粉末在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行烘干。

表 1 GCr15 钢中化学元素的质量分数

Element	C	Si	Mn	Cr	Mo	Fe
Mass fraction	1.00	0.15	0.25	1.40	0.10	Bal.

实验采用的激光器为德国 Laserline 公司生产的 LDF400-2000 型光纤耦合半导体激光器,光斑直径 D 为 4 mm ,实验示意图如图 1 所示。为了防止氧化,采用预置粉末法,且合金化过程中用 Ar 气作为保护气。具体工艺参数:激光功率 P 为 800 W ,扫描速度 V 为 5 mm/s ,气体流量为 15 L/min ,预置涂层厚度为 0.2 mm ,搭接率为 60%。此外,合金化前需进行预热,以减小温度梯度导致的热应力及裂纹^[11-12]。研究所用的试样尺寸为 $100 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,打磨去除表面污垢和氧化物后,还需用无水乙醇进行超声波清洗。将球磨后的 B_4C/Cr 粉末与粘结剂混合,充分搅拌调成糊状,均匀涂覆在清洗后的试样表面,并使其自然干燥。

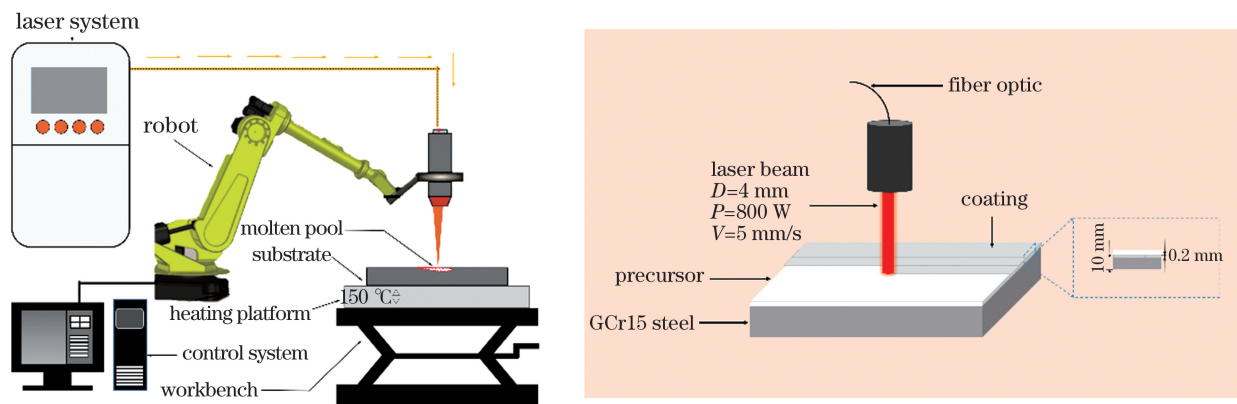


图 1 LSA 的实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LSA experiment

对 GCr15 钢进行合金化后,首先,沿垂直于激光扫描方向切取金相试样;然后,对试样进行打磨、抛光处理,并用体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液进行腐蚀。用金相显微镜(OM, Axio Imager2)和 SEM(ZEISS EVO18)观察合金化层的显微组织,用 XRD(X'Pert PRO)分析合金化层的物相。XRD 测试时选用 Cu 靶,电流为 40 mA ,电压为 40 kV ,步长为 0.05° ,测试角度范围(2θ)为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。此外,用显微硬度计(HMV-2TADWXY)测量合金化层的硬度,硬度计的测试载荷为 1.961 N ,加载时长为 10 s 。在 CHI660E 型电化学工作站上,用常规三电

极系统测试合金化层的电化学性能,测试过程将饱和甘汞电极作为参比电极,试样为工作电极,辅助电极为铂电极,测试方法为动电位法。测试时用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液作为腐蚀介质,扫描速度为 1 mV/s ,测试时间为 1800 s 。

3 分析与讨论

3.1 合金化层的组织形貌和 Cr 分布

图 2 为单道扫描时,用三种粉末获得的合金化层整体形貌和成分分布。可以发现,试样的合金化层均无裂纹、气孔等缺陷,且合金化层与基体界面为

冶金结合。为了分析合金化层中 Cr 的分布,用能谱仪(EDS)从合金化层的上表面垂直于基体进行线扫描,其中,CPS 为元素的计数率,可定性判断元素含

量。结果表明,合金化层的 Cr 含量明显高于基体。结合合金化层的形貌图可知,单道扫描时,不同 B_4C/Cr 粉末获得的合金化层厚度均为 $400\ \mu\text{m}$ 左右。

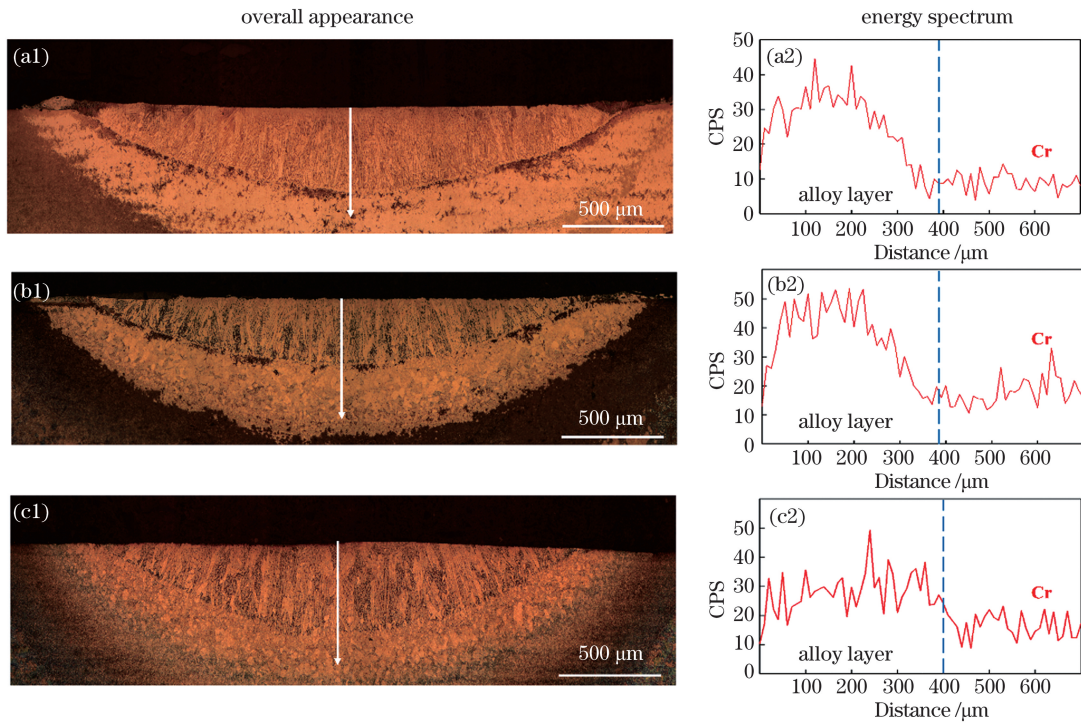


图 2 三种粉末制备的单道合金化层形貌。(a)纯 Cr;(b) $m(B_4C) : m(Cr)=1 : 16$;(c) $m(B_4C) : m(Cr)=1 : 8$
Fig. 2 Morphologies of single-pass alloyed layer prepared by three kinds of powders. (a) Pure Cr;
(b) $m(B_4C) : m(Cr)=1 : 16$; (c) $m(B_4C) : m(Cr)=1 : 8$

基于不同合金化层的单道扫描结果,进行了多道搭接扫描。图 3 为多道搭接时合金化层的形貌金相图和 Cr 元素的面分布图。可以发现,搭接处合金化层的厚度大于 $850\ \mu\text{m}$,合金化层中心处的厚度约为 $1000\ \mu\text{m}$,合金化层的厚度整体趋于平整。元素面分布结果表明,合金化层内的 Cr 元素分布明显高于基体,且分布更均匀。原因是搭接过程中,搭接部分被重新熔化,熔池的对流作用使合金化层内的元素重新分布^[13]。

垂直于基体方向的温度梯度较大,导致枝晶生长方向近似垂直于基体。相比纯 Cr, B_4C/Cr 混合粉末获得的合金化层组织更精细,原因是 B_4C 的加入增大了熔池凝固时的形核率,从而增多了枝晶数量,促进了组织的细化^[14];且加入 B_4C 后会形成 C 化物,进一步加大了熔池的温度梯度不均匀性,使合金化层内部分枝晶向细小的枝晶转变^[15],如图 4(b)、图 4(c)中的箭头所示。用 SEM 进一步观察了合金化层不同深度的显微组织,结果如图 5 所示。从局部放大图中可以发现,合金层的表面区域为马氏体组织,枝晶间出现白色颗粒相。在距离表层 $300\ \mu\text{m}$ 处,由于温度梯度的降低和凝固速度的增加,合金化

图 4 为用三种粉末制备的合金层显微组织图像,可以发现,三种粉末制备的合金化层组织均为枝晶组织。在 LSA 过程中,受基体导热作用,试样内

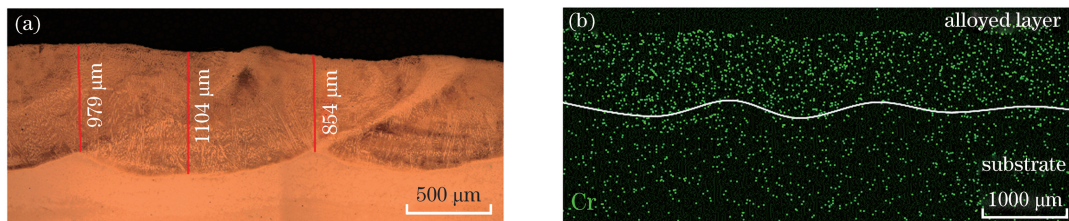


图 3 合金化层的形貌及 EDS 的面扫描结果。(a)合金化层的形貌;(b) EDS 的面扫描结果
Fig. 3 Morphology of the alloyed layer and the surface scanning result of the EDS. (a) Morphology of the alloyed layer;
(b) surface scanning results of the EDS

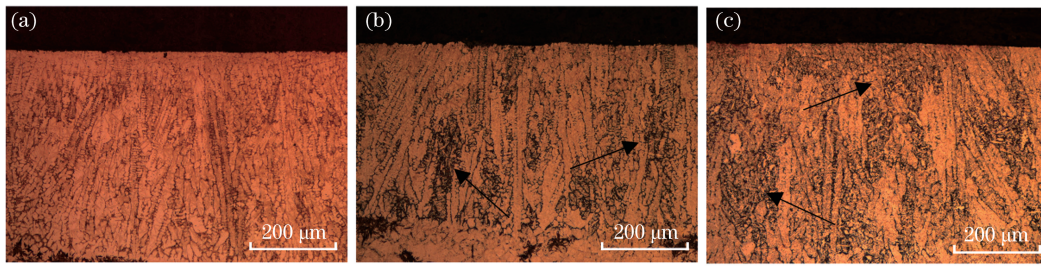


图 4 三种粉末制备的合金化层显微组织。(a)纯 Cr;(b) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 16$;(c) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 8$

Fig. 4 Morphologies of alloyed layer prepared by three kinds of powders. (a) Pure Cr; (b) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 16$;
(c) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 8$

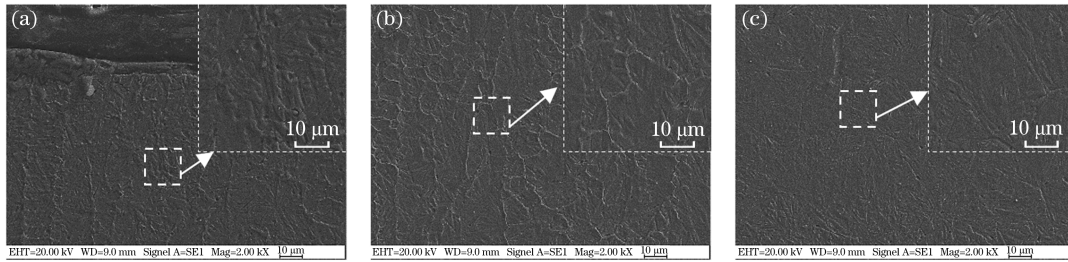


图 5 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 16$ 时合金化层不同深度的 SEM 图像。(a)合金化层表面;(b)深度为 $300 \mu\text{m}$;(c)深度为 $450 \mu\text{m}$

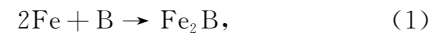
Fig. 5 SEM images of different depths of the alloyed layer when $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 16$. (a) Surface of the alloyed layer; (b) depth is $300 \mu\text{m}$; (c) depth is $450 \mu\text{m}$

层底部生成的柱状枝晶向细小的枝晶转变^[16],如图 5(b)所示;在距离表层 $450 \mu\text{m}$ 处,合金化过程中受激光能量的作用较小,该位置的温度略低于熔点但达到了奥氏体转变温度。在基体的导热作用下,合金化层急速冷却,形成自淬火效应,使该区域的组织转变成针状马氏体,如图 5(c)所示。

3.2 XRD 分析

LSA 过程中,熔池内的合金元素会发生各种化学反应。相比纯 Cr,添加 B_4C 后熔池内会产生新的物相。为确定 B_4C 对 Cr 合金化层物相的影响,对合金化层进行了 XRD 分析,结果如图 6 所示。可以发现,采用纯 Cr 粉进行合金化时,合金化层中的物相主要为 Fe、Cr 固溶体、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 ;添加 B_4C

后,合金化层中还存在 Fe_2B 和 CrB 。由 C 化物的衍射峰可知,合金化层中的 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 含量明显增加,原因是 LSA 过程中,在扩散和对流的相互作用下,熔池内的 Fe、C、Cr 和 B 之间会发生化学反应^[17-18],可表示为



可以发现,熔池内的 Fe 与 B 发生化学反应,形成了稳定的 Fe_2B 晶核,Cr 与 B 形成了 CrB ,Cr 与 C 形成了 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 ,这些新物相促进了合金化层内晶粒的细化。

3.3 合金化层的硬度

图 7 为用三种粉末制备的合金化层表面硬度,可以发现,当 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 8$ 时,合金化层的平均硬度约为 721HV ;当 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr})=1 : 16$ 时,合金化层的平均硬度约为 621HV ;未添加 B_4C 时,合金化层的平均硬度约为 515HV 。相比基体硬度 (227HV),合金化层的硬度均较高。此外, B_4C 的添加可进一步提高 Cr 合金化层的硬度,原因是凝固过程 B_4C 溶解形成的部分 B、C 元素可固溶于熔体中,从而增加熔体结晶时的成分起伏、促进晶核的形成;且新形成的 B 化物和 C 化物可作为

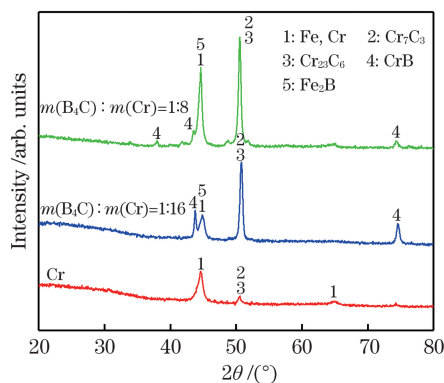


图 6 三种粉末制备的合金化层 XRD

Fig. 6 XRD of alloyed layers prepared by three powders

异质形核的核心,提高了形核率,细化了合金化层的组织。此外,由于弥散强化作用,合金化层内形成的 C 化物、CrB、Fe₂B 硬质相 (Fe₂B 的硬度为 19.0 GPa^[19]) 同样有利于提升合金化层的硬度。

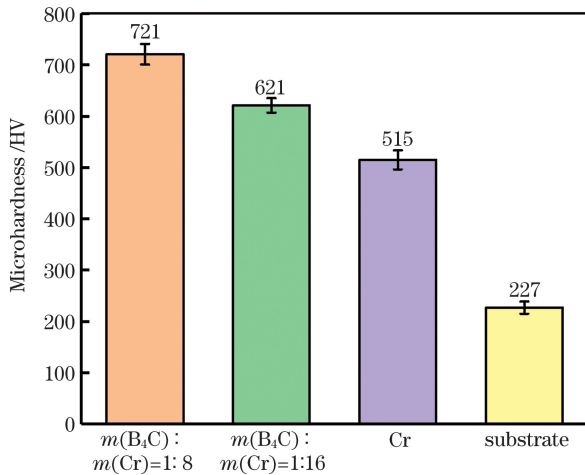
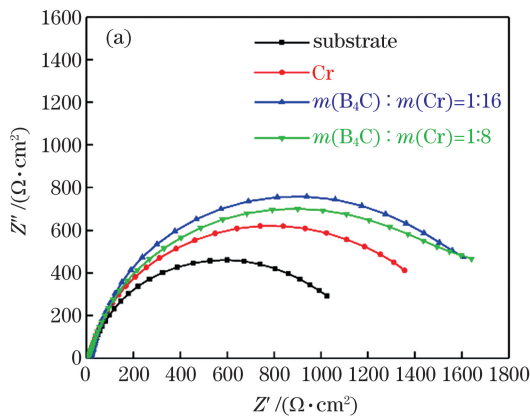


图 7 用三种粉末制备的合金化层与基体的硬度
Fig. 7 Hardnesses of alloyed layers prepared with three powders and substrate



3.4 电化学腐蚀实验

3.4.1 阻抗谱及等效电路图

图 8 为不同试样的阻抗谱 Nyquist 曲线及等效电路示意图,图 8(a)为基体和用三种粉末制备的合金化层在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱,其中, Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部。可以发现,基体与制备的三种合金化层均呈现出只有一个与时间常数对应的半圆,这表明四种试样具有相似的容抗弧特性。容抗弧的半径可以反映材料的腐蚀性能,半径越大,表明材料的耐腐蚀性越好。其中, B₄C/Cr 合金化层的耐蚀性优于基体,且当 $m(B_4C):m(Cr)=1:16$ 时,合金化层的耐蚀性略优于纯 Cr 合金化层的耐蚀性。图 8(b) 中 CPE 为涂层表面双层电容的常相位角元件, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻。

由于电极的电化学反应过程受 Fe/溶液界面的活化极化控制,即界面处的 R_{ct} 在一定程度上可代表基体金属界面反应的难易程度, R_{ct} 越大,表明合金的界面反应越难,耐蚀性越好^[20]。常相位角元件

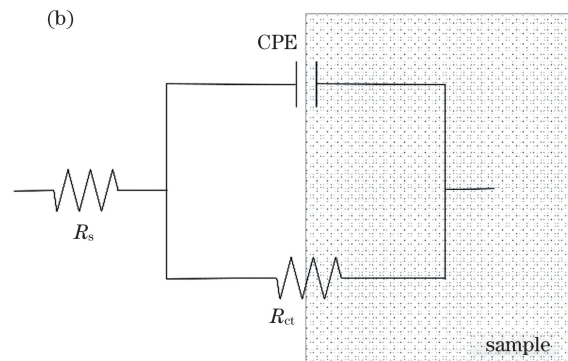


图 8 试样的 Nyquist 曲线图及等效电路。(a) Nyquist 曲线;(b) 等效电路

Fig. 8 Nyquist curve and equivalent circuit of the sample. (a) Nyquist curve; (b) equivalent circuit

CPE 的阻抗可表示为

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n}, \quad (5)$$

式中, Y₀ 为 CPE 的导纳, n 为弥散系数, ω 为频率。基于(5)式,通过 ZView 软件拟合得到等效电路图中各元件的参数如表 2 所示。其中,基体对应的 R_{ct}

阻抗为 1282 Ω · cm², 纯 Cr 粉获得的合金化层 R_{ct} 阻抗为 1607 Ω · cm², m(B₄C) : m(Cr) 分别为 1 : 16、1 : 8 时,获得的合金化层 R_{ct} 阻抗分别为 1807 Ω · cm²、1770 Ω · cm²。这表明 m(B₄C) : m(Cr)=1 : 16 时,混合粉末获得的合金化层 R_{ct} 较大,合金化层的耐蚀性较好。

表 2 等效电路的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the equivalent circuit

Sample	R _s / (Ω · cm ²)	Y ₀ / (Ω ⁻¹ · s ⁻ⁿ · cm ²)	n	R _{ct} / (Ω · cm ²)
Substrate	11.01	0.406	0.85	1282
Cr	12.25	0.504	0.87	1607
$m(B_4C) : m(Cr) = 1 : 16$	15.52	0.293	0.89	1807
$m(B_4C) : m(Cr) = 1 : 8$	9.55	0.418	0.86	1770

3.4.2 极化曲线与腐蚀形貌

图 9 为用三种粉末获得的合金化层和基体的极化曲线。利用塔菲尔曲线外推法得到了腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}), 结果如表 3 所示。 E_{corr} 能反映材料的腐蚀倾向程度, 其值越大, 表明腐蚀倾向越小; I_{corr} 能反映材料的腐蚀速率, 其值越大, 表明腐蚀速率越快。可以发现, 基体的腐蚀电位为 -0.5973 V , 腐蚀电流密度为 $6.714 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 用纯 Cr 获得的合金化层 E_{corr} 为 -0.5459 V , I_{corr} 为 $3.022 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 这表明合金化后金属的耐蚀性得到了明显改善, 原因是表面 Cr 含量的提高有利于延缓钢的腐蚀速率, 且 LSA 过程中形成的凝固组织晶粒取向相似, 原电池效应较小^[21]。对于用 $\text{B}_4\text{C}/\text{Cr}$ 混合粉末获得的合金化层, 当 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 8$ 时, 腐蚀电位为 -0.5455 V , 腐蚀电流密度为 $3.706 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。当 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$ 时, 腐蚀电位为 -0.5378 V , 腐蚀电流密度为 $2.822 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。结合阻抗谱和极化曲线可知, 相比基体, $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$ 的混合粉末获得的合金层阻抗提高了 41%, 腐蚀电

位增加了 10%, 腐蚀电流密度减小了 58%, 耐蚀性能有明显改善; 且相比纯 Cr 获得的合金化层, 其腐蚀电位较高, 腐蚀电流密度较小, 耐蚀性较好, 原因是添加 B_4C 后, 组织发生了细化, 且采用 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$ 混合粉末获得的合金化层中 CrB 含量较多, 富 Cr 的硬质相、固溶体 (Fe, Cr) 与其他相的结合牢固, 降低了晶界腐蚀的程度^[22]。

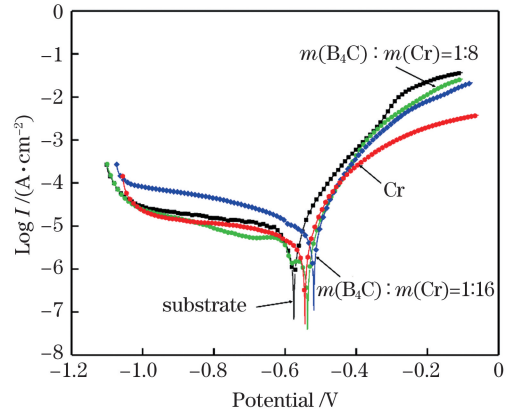


图 9 用三种粉末制备的合金化层和基体的极化曲线
Fig. 9 Polarization curves of alloyed layers prepared with three powders and substrate

表 3 极化曲线的数据

Table 3 Polarization curve data

Sample	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Substrate	-0.5973	6.714
Cr	-0.5459	3.022
$m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$	-0.5378	2.822
$m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 8$	-0.5455	3.706

图 10 为试样的电化学腐蚀区域形貌, 可以发现, 不同质量比 $\text{B}_4\text{C}/\text{Cr}$ 混合粉末得到的合金化层表面形貌存在差异。用纯 Cr 获得的合金化层腐蚀后表面存在裂纹和松散的腐蚀产物, 腐蚀裂纹使腐蚀介质可通过裂纹向基体扩散, 加剧腐蚀程度。用 $\text{B}_4\text{C}/\text{Cr}$ 混合粉末获得的合金化层腐蚀行

为相似, 均为晶界腐蚀; 且在腐蚀过程中, 晶界附近产生了孔隙, 如图 10(b)、图 10(c) 所示, 这与文献[5]给出的结果一致。从腐蚀程度而言, 当 $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$ 时, 合金化层的腐蚀程度较轻, 这表明该合金的耐腐蚀性较好, 与电化学测试的结果一致。

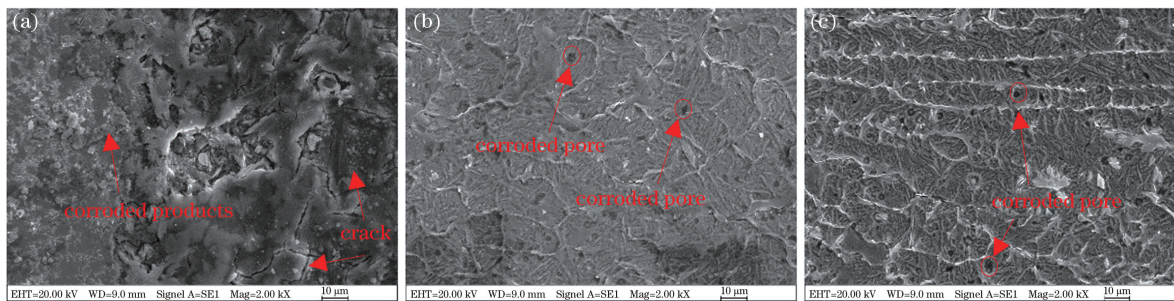


图 10 腐蚀区域的形貌。(a) 纯 Cr; (b) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$; (c) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 8$

Fig. 10 Morphology of the corroded area. (a) Pure Cr; (b) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 16$; (c) $m(\text{B}_4\text{C}) : m(\text{Cr}) = 1 : 8$

4 结 论

1) 利用激光合金化在 GCr15 钢表面制备了 Cr 合金化层,结果表明,合金化层与基体呈冶金结合,且无裂纹、气孔等缺陷。相比基体,合金化层的耐蚀性能更好。

2) 激光快速加热和快速冷却使表面的合金化层组织转变为马氏体,硬度增大。 B_4C 的加入可细化合金组织,且原位生成的 CrB、 Fe_2B 等硬质相可进一步提高合金化层的硬度。

3) 当 $m(B_4C) : m(Cr) = 1 : 16$ 时,混合粉末获得的合金层容抗弧半径较大,电荷转移电阻的阻抗为 $1807 \Omega \cdot cm^2$,腐蚀电位为 $-0.5378 V$,腐蚀电流密度为 $2.822 \times 10^{-6} A/cm^2$ 。相比基体,电荷转移电阻的阻抗提高了 41%,腐蚀电位增加了 10%,腐蚀电流密度减小了 58%,耐蚀性能有明显改善。

参 考 文 献

- [1] Cao Y J, Sun J Q, Ma F, et al. Effect of the microstructure and residual stress on tribological behavior of induction hardened GCr15 steel [J]. Tribology International, 2017, 115: 108-115.
- [2] Xue Y W, Shi X L, Zhou H Y, et al. Effects of groove-textured surface combined with Sn-Ag-Cu lubricant on friction-induced vibration and noise of GCr15 bearing steel [J]. Tribology International, 2020, 148: 106316.
- [3] Fu J W. Microstructure and corrosion behavior of hot-rolled GCr15 bearing steel [J]. Applied Physics A, 2016, 122(4): 1-6.
- [4] Liu L, Shi J B, Xu N, et al. Corrosion behavior of high strength bearing steel GCr15 in NaCl solution [J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(12): 897-900, 911.
刘珑, 时军波, 徐娜, 等. 高强轴承钢 GCr15 在 NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(12): 897-900, 911.
- [5] Xie J H, Alpas A T, Northwood D O, et al. The role of heat treatment on the erosion-corrosion behavior of AISI 52100 steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 393(1/2): 42-50.
- [6] Lu H L, Su H Q, Mei C, et al. Effects of B, N, Cr and Mo ion implantation on the corrosion resistance of pure iron and its alloys (GCr15 and Cr_4Mo_1V) [J]. Vacuum, 1989, 39(2/3/4): 187-189.
- [7] Sartwell B D, Natishan P N, Donovan E P, et al. Composition and corrosion properties of reactive-oxygen tantalum and niobium-implanted 52100 steel and aluminum [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 83(1/2/3): 183-188.
- [8] Fernandes F A P, Gallego J, Picon C A, et al. Wear and corrosion of niobium carbide coated AISI 52100 bearing steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 279: 112-117.
- [9] Wu G, Wang R, Yang J P, et al. Study of laser nitriding on the GCr15 steel surface [J]. Vacuum and Cryogenics, 2008, 14(1): 41-44.
吴敢, 王瑞, 杨建平, 等. GCr15 钢表面脉冲激光氮化研究 [J]. 真空与低温, 2008, 14(1): 41-44.
- [10] Wang R, Wu G, Yang J P, et al. Characterization of microstructures and mechanical properties of laser boridized surfaces of GCr15 steel [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(8): 823-825.
王瑞, 吴敢, 杨建平, 等. GCr15 钢表面激光硼化研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(8): 823-825.
- [11] Liu S F, Li Y Z, Zhang Z C, et al. Study on the formability of GCr15 high carbon steel fabricated by laser selective melting [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2020, 57(21): 211402.
刘世峰, 李云哲, 张智昶, 等. 选区激光熔化对 GCr15 高碳钢成形性能的研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(21): 211402.
- [12] He B, Wang C, Sun C Q, et al. Effect of substrate preheating on microstructure and properties of laser-deposited TA15/GH4169 composite structure [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102002.
何波, 王晨, 孙长青, 等. 基材预热对激光沉积 TA15/GH4169 复合结构组织与性能的影响 [J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102002.
- [13] Xu H Z, Ge H H, Wang J F, et al. Effects of process parameters upon chromium element distribution in laser-cladded 316L stainless steel [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202004.
徐瀚宗, 葛鸿浩, 王杰峰, 等. 工艺参数对 316L 不锈钢激光熔覆层中 Cr 元素分布的影响 [J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1202004.
- [14] He S S, Yu Z S, Zhang P L, et al. Effect of sub-micron TiC/B_4C particle on microstructures and properties of laser cladded Stellite coatings [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302010.
何珊珊, 于治水, 张培磊, 等. 亚微米 TiC/B_4C 颗粒对激光熔覆 Stellite 涂层组织及性能影响 [J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302010.
- [15] Ren X, Wang C, Wu S Q, et al. Influences of B_4C content on microstructure and corrosion resistance of argon arc cladding Ni-Cr-W alloy coating [J]. Materials Protection, 2017, 50(10): 57-60.

- 任鑫, 王丞, 吴双全, 等. B_4C 加入量对氩弧熔覆 Ni-Cr-W 合金涂层组织及耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(10): 57-60.
- [16] Li M Y, Han B, Wang Y, et al. Effects of B_4C and Ti contents on structure and property of laser cladding Fe-Cr-Ni-Si alloy coatings [J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(12): 1203008.
李美艳, 韩彬, 王勇, 等. B_4C 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[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1203008.
- [17] Ping X L, Fu H G, Sun S T, et al. Effect of Nb addition on microstructure and properties of laser cladding NiCrBSi coatings [J]. Transactions of the IMF, 2018, 96(6): 304-312.
- [18] Ye D L. The practical inorganic thermodynamic data manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- [19] Li L H, Wang W L, Hu L, et al. First-principle calculations of structural, elastic and thermodynamic properties of Fe-B compounds [J]. Intermetallics, 2014, 46: 211-221.
- [20] Zhang T Y, Liu W, Fan Y M, et al. Effect of synergistic action of Cu/Ni on corrosion resistance of low alloy steel in a simulated tropical marine atmosphere [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(6): 511-518.
张天翼, 柳伟, 范玥铭, 等. 海洋大气环境 Cu/Ni 协同作用对低合金钢耐蚀性影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(6): 511-518.
- [21] Cao G G. Study on microstructure and properties of laser surface cladding of iron-based alloy and B_4C ceramic material on carbon steel [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010: 58-60.
曹国光. 碳钢表面激光熔覆铁基 B_4C 陶瓷材料的组织与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010: 58-60.
- [22] Zhang MK, Sun G F, Zhang W, et al. Study on corrosion property of laser surface alloyed Cr-CrB₂ layers on stainless steel[J]. Laser Technology, 2014, 38(2): 240-245.
张满奎, 孙桂芳, 张尉, 等. 不锈钢表面激光合金化 Cr-CrB₂ 层的腐蚀性研究[J]. 激光技术, 2014, 38(2): 240-245.

Microstructure and Corrosion Resistance of Laser B_4C /Cr Alloyed Layer of GCr15 Steel

Tong Bingqian^{1,2,3}, Li Zhenxing^{1,2,3}, Zhang Qunli^{1,2,3}, Yao Zhehe^{1,2,3},
Chen Zhijun^{1,2,4}, Yao Jianhua^{1,2,3*}

¹ Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

² Zhejiang Provincial Collaboration Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

³ College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

⁴ Hangzhou Bohua Laser Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311199, China

Abstract

Objective GCr15 steel is a high-carbon steel with high hardness and good wear resistance. It has been widely used in many fields, such as the automotive industry, aviation equipment, transport ships. However, the corrosion resistance of GCr15 steel is poor, and its components suffer early fatigue failure due to corrosion. It can be characterized by the phenomenon that when it is used in marine equipment, its service life is short due to the erosion effect of Cl^- . The corrosion resistance of GCr15 steel can be improved by adjusting its microstructure. However, simultaneously, the corrosion resistance is closely related to the composition. There are some limitations in improving the corrosion resistance by simply adjusting the microstructure. Laser surface alloying (LSA) is a typical surface strengthening technology, which is often used to adjust the distribution of elements and microstructure nearing the metal surface, so it has a broad application prospect in improving the mechanical properties and corrosion resistance of metal materials. Therefore, in this study, LSA is used to prepare Cr alloyed layer on the surface, and the effect of B_4C on the phase, hardness, and corrosion resistance of the alloyed layer is studied.

Methods Using laser alloying, a corrosion-resistant high Cr alloyed layer is prepared on the surface of GCr15 steel. Before alloying, the substrate is preheated to avoid cracks. Then, the microstructure and phase of the alloyed layer are analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffractometer (XRD). The electrochemical performance is tested by a conventional three-

electrode system. The saturated calomel electrode is used as the reference electrode, the sample as the working electrode, and the platinum electrode as the auxiliary electrode. In this work, 3.5% NaCl solution is used as the corrosive medium, the scanning speed is 1 mV/s, and the test time is 1800 s. The corrosion resistance is analyzed by polarization curve and impedance spectrum.

Results and Discussions As shown in Fig. 2, the alloyed layers obtained using B_4C/Cr powders with different mass ratios have no defects such as cracks and pores, the interface between the alloy layer and the substrate is metallurgically bonded. The distribution of Cr in the alloy layer is analyzed by EDS. It is found that the Cr content in the alloy layer is higher than that of the matrix, and the thickness of the alloy layer is about 400 μm . The remelting occurred in the overlapped region. Due to the convection in the molten pool, elements in the alloy layer are redistributed, which will promote homogenization of the composition (Fig. 3 (b)).

The microstructure of the alloyed layer is dendrite. In the process of laser alloying, due to the heat conduction of the substrate, there is a large temperature gradient in the direction perpendicular to the substrate, the direction of dendrite growth is approximately perpendicular to the substrate. Compared with the alloyed layer obtained using Cr powder, the microstructure of the alloyed layer obtained using B_4C/Cr mixed powder is finer (Fig. 4), and there are two new strengthening phases of Fe_2B and CrB in the alloyed layer (Fig. 6). Furthermore, the addition of B_4C can improve the hardness of the alloyed layer (Fig. 7). Moreover, the newly formed borides and carbides can be used as the core of heterogeneous nucleation, which can increase the nucleation rate and thus refine the microstructure of the alloyed layer. Alternatively, there are more carbides CrB and Fe_2B in the alloyed layer, which serves as a dispersion strengthening.

By analyzing the Nyquist curves of impedance spectra of different samples, it is found that they have similar capacitive arc characteristics (Fig. 8 (a)). The corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (I_{corr}) are obtained from Tafel curve extrapolation. The results are listed in Table 3. It is found that corrosion resistance of the alloy is improved because Cr is a passivation element, and an increase in Cr content on the surface is beneficial to delay the corrosion rate. Compared with the alloyed layer obtained using pure Cr, the alloyed layer obtained using B_4C/Cr mixed powder has a higher corrosion potential and lower corrosion current density, which indicates that it has better corrosion resistance. This is because the microstructure is refined by adding B_4C , and the alloyed layer obtained using the B_4C/Cr mixed powder with a mass ratio of 1 : 16 has a higher content of CrB, which is beneficial to increase the corrosion factor. The hard phase enriched with Cr and a solid solution of (Fe, Cr) is firmly combined with other phases, which reduces the degree of grain boundary corrosion (Fig. 10).

Conclusions In this study, a high Cr corrosion-resistant alloyed layer is prepared on the surface of GCr15 steel by laser alloying. The alloyed layer has good metallurgical bonding with the substrate material, and the microstructure is a typical dendritic structure. Compared with the alloyed layer obtained using Cr powder, the microstructure of the alloyed layer obtained using B_4C/Cr mixed powder is more refined, and there are two new strengthening phases of Fe_2B and CrB in the alloyed layer. The addition of B_4C improves the hardness and corrosion resistance to a certain extent. When the mass ratio of B_4C and Cr powder is 1 : 16, the microhardness of the alloyed layer is about 621 HV, which is 2 to 3 times the hardness of the substrate, and its corrosion resistance is better.

Key words laser optics; GCr15 steel; laser alloying; Cr alloy layer; hardness; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3850