

激光熔覆 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 涂层显微组织和耐蚀性研究

薛敏鹏 韩彬 王勇 刘兴光

(中国石油大学机电工程学院, 山东 东营 257061)

摘要 利用大功率 CO₂ 激光器在 45 钢表面激光熔覆制备 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 涂层。使用电子探针(EPMA)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和 M352 电化学测试系统对熔覆层成分、物相组成、显微组织和耐蚀性进行研究。结果表明,Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层表面光亮无裂纹,润湿性和脱渣性良好。熔覆层主要由 Cr₂Ni₃、 γ -(Fe, Ni)、Ni₁₇W₃、Fe_{0.64}Ni_{0.36}、WC、Cr₇C₃ 和 CrSi₂ 等物相组成。熔覆层底部为发达的树枝晶,树枝晶和枝晶间都含有大量的 Fe 元素;中部为 γ -(Fe, Ni) 基体上分布着大量长条状碳化物 Cr₇C₃ 以及少量零散分布的菊花状硅化物 CrSi₂ 等强化相;顶部组织与中部相似,但晶粒更加细小致密。Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层自腐蚀电位为 -395.9 mV,自腐蚀电流密度为 2.75 μ A/cm²,耐蚀性较 Ni 基 WC 涂层明显提高。

关键词 激光技术;激光熔覆;Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层;显微组织;耐蚀性

中图分类号 TG665;TG178 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.091403

Microstructures and Corrosion Resistance Properties of Ni-Based WC/Cr₃C₂ Coating Prepared by Laser Cladding

Xue Minpeng Han Bin Wang Yong Liu Xingguang

(College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China)

Abstract Ni-based WC/Cr₃C₂ composite coating is produced on 1045 steel substrates by high-power CO₂ laser. The chemical composition, phase composition, microstructures and corrosion resistance of the cladding layer are analyzed respectively by electron probe microanalyzer (EPMA), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and M352 electrochemical measurement system. The results show that the surface of the Ni-based WC/Cr₃C₂ cladding layer is bright and crack free, and the wettability and slag detachability are excellent. The cladding layer is mainly composed of Cr₂Ni₃, γ -(Fe, Ni), Ni₁₇W₃, Fe_{0.64}Ni_{0.36}, WC, Cr₇C₃ and CrSi₂. Dendrite is highly developed on the bottom of the cladding layer, with abundant Fe elements distributed in the dendritic and interdendritic grains. The central zone are plenty of long strip shape Cr₇C₃ and some chrysanthemum-like CrSi₂ distributed on the γ -(Fe, Ni) base. The microstructures of the top zone are similar to the central zone's, but the grains are finer and denser. The corrosion potential and corrosion current density of Ni-based WC/Cr₃C₂ cladding layer are respectively -359.9 mV and 2.75 μ A/cm², which indicates that the corrosion resistance of the cladding layer is improved obviously compared with Ni-based WC cladding layer.

Key words laser technique; laser cladding; Ni-based WC/Cr₃C₂ cladding layer; microstructure; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 180.5810; 180.7460; 240.0240

收稿日期: 2011-04-08; 收到修改稿日期: 2011-04-19; 网络出版日期: 2011-09-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(10CX04026A)、中国石油大学(华东)研究生创新基金(S10-17)资助课题。

作者简介: 薛敏鹏(1986—),男,硕士研究生,主要从事材料表面改性及新材料连接等方面的研究。

E-mail: xmp1023.74@163.com.cn

导师简介: 王勇(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事新材料及其连接和表面改性等方面的研究。

E-mail: wangyong@upc.edu.cn(通信联系人)

1 引言

激光熔覆专用材料的缺乏是限制激光熔覆技术发展和应用的瓶颈,因此涂层材料的设计一直是激光熔覆技术研究的热点和难点^[1,2]。陶瓷颗粒增强金属基复合材料^[3,4]能将金属材料 and 陶瓷材料的优点有机结合起来,是激光熔覆材料的发展方向之一。Ni 基合金具有优良的耐磨、耐蚀和高温特性,Wc 陶瓷是耐磨性极佳的硬质材料,且 Ni 基合金对 Wc 有良好的润湿性,因此国内外对 Ni 基 Wc 熔覆层进行了大量的研究^[5~7]。

随着 Wc 含量的增加,熔覆层的裂纹敏感性增加,同时耐蚀性也有所下降。吴新伟等^[8]指出,当 Wc 质量分数低于 45% 时,随着 Wc 含量的增加,Ni 基 Wc 熔覆层硬度和裂纹数目都相应增加。李慕勤等^[9]对 Ni-Wc-Re 组合粉末喷焊层的磨损行为和耐蚀性进行了研究,结果表明 Wc 颗粒的增加会显著降低涂层的耐蚀性。由此可见,单独采用 Wc 进行强化的 Ni 基熔覆层性能提高受到限制。李晶等^[10]采用原位合成的方法,在 55Mn 模具钢表面成功制备了 Wc 和 TiC_p 颗粒复合增强的 Ni 基激光熔覆层,熔覆层成型好、硬度高、无裂纹,且与基体呈冶金结合。

Cr₃C₂ 在液态时与 Ni 基体润湿性良好,溶解度很大(12%),且是强碳化物形成元素^[11,12]。到目前为止,Ni 基熔覆层中加入 Wc 和 Cr₃C₂ 进行复合强化的研究还鲜有报道。本文采用大功率 CO₂ 激光器在 45 钢表面激光熔覆制备 Ni 基 Wc/Cr₃C₂ 涂层,并对其成分、物相组成、显微组织和耐蚀性能进行了研究。

2 实验材料和方法

实验所用基体材料为调质态 45 钢,试样尺寸为 45 mm×45 mm×10 mm。实验前使用砂轮将试样表面打磨平整备用。熔覆材料粘结相为自制 Ni 基合金粉末,具体成分如表 1 所示,粉末粒度为 150 目(106 μm)。复合增强相为 Wc 和 Cr₃C₂ 陶瓷颗粒。混合粉末按 Ni 基合金粉末,Wc 和 Cr₃C₂ 的质量比为 82:13:5 的比例配制,使用前烘干。

表 1 镍基合金粉末的化学成分(质量分数)

Table 1 Nominal composition of Ni-based alloy powder (mass fraction)

Material	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Al	Si	B	S	P	Ni
Ni-based powder /%	0.66	16.28	25.63	0.15	0.70	0.01	2.92	2.21	0.01	0.01	Bal.

将镍基合金粉末、Wc 和 Cr₃C₂ 陶瓷颗粒按上述比例配制,采用行星式球磨机将其混匀,然后 100 °C 烘干 1 h,再将其预置在事先经超声波清洗的 45 钢试样上,粉末预置厚度约 1 mm,分别进行单道和搭接试验。为防止裂纹产生,激光熔覆前将铺好粉末的试样在 150 °C 预热 30 min。试验采用 DL-HL-T5000 型横流 CO₂ 激光器,波长为 10.6 μm,激光工艺参数为:功率 3500 W,矩形光斑尺寸 10 mm×1 mm,扫描速度 200 mm/min,搭接率 30%。

分别采用 JEOL JXA-8230 型电子探针、X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)和 JEOL JSM-6380LA 扫描电镜分析熔覆层的成分、物相组成和显微组织。

采用 M352 电化学腐蚀系统测试熔覆层在 3.5% 的 NaCl 溶液中的耐蚀性能,并与 Ni 基 Wc 熔覆层(自制 Ni 基合金粉末与 Wc 的质量比为 86:14)和 304L 不锈钢进行对比,辅助电极为铂铑合金,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。每种材料分别准备三个平行试样,腐蚀数据取三个试样的平均值。

3 实验结果及分析

3.1 宏观形貌

图 1 为 Ni 基 Wc/Cr₃C₂ 熔覆层脱渣前后的宏观形貌照片。如图 1(a)所示,熔覆层脱渣前表面有一薄层熔渣,可对熔覆层起到有效的保护作用。熔覆层脱渣性良好,用钢丝刷轻轻一刷,表面熔渣层自动剥落。如



图 1 Ni 基 Wc/Cr₃C₂ 熔覆层宏观形貌。(a)脱渣前;
(b)脱渣后

Fig. 1 Macro-morphology of Ni-based WC/Cr₃C₂ cladding layer. (a) Before the removal of slag layer; (b) after the removal of slag layer

图 1(b)所示,熔覆层脱渣后表面光亮,无裂纹出现,边缘与基体结合紧密,润湿性良好。

3.2 物相分析

图 2 是 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层的 X 射线衍射图谱。经过标定,Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层主要由 Cr₂Ni₃、 γ -(Fe, Ni)、Ni₁₇W₃、Fe_{0.64}Ni_{0.36}、WC、Cr₇C₃ 和 CrSi₂ 组成。

Ni 元素和 Fe 元素的电负性及原子半径相差不大,同时 Ni 和 γ -Fe 都为面心立方结构,晶体结构相似,因此二者倾向于形成 γ -(Fe, Ni) 固溶体。Ni 基合金粉末中含有大量的 Cr 元素,Cr 固溶在 Ni 的面心立方晶体中,既能起到固溶强化的作用,又能对熔覆层起到氧化钝化作用。Ni₁₇W₃ 相可能是高温下 WC 颗粒分解出的 W 元素与 Ni 之间反应的产物^[13]。

另外,激光熔覆过程中 WC 颗粒发生烧损和分解,但仍残留了一定量的 WC。而 Cr₃C₂ 由于热稳定性较低,几乎全部分解,在高温下 C 与 Cr 反应生成热稳定性更高的 Cr₇C₃ 相。

3.3 显微组织和成分分析

图 3 为 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层横截面显微组织照片,图 3(a)为低倍下熔覆层的全貌,图 3(b)、3(c)和 3(d)分别为熔覆层底部靠近基材处、中部和顶部放大的显微组织图像。

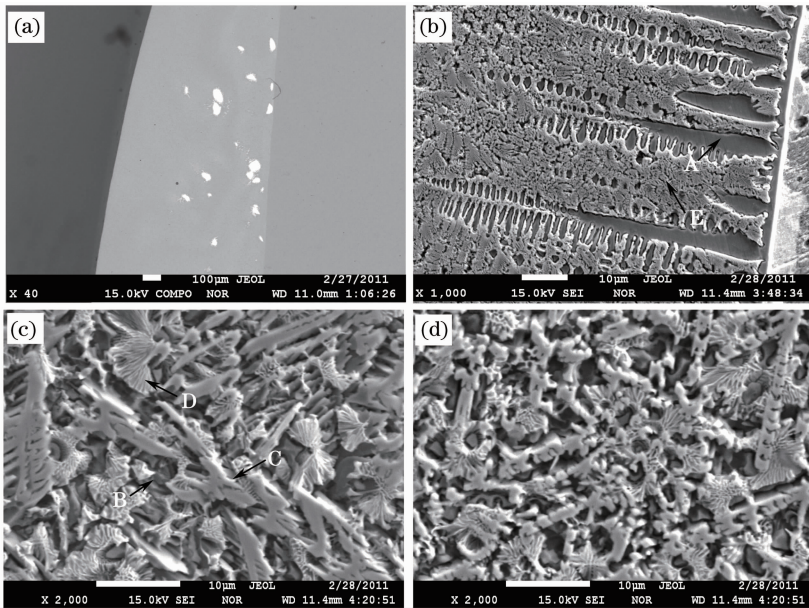


图 3 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层横截面显微组织。(a)熔覆层全貌;(b)熔覆层底部;(c)熔覆层中部;(d)熔覆层顶部

Fig. 3 Cross-section microstructure of Ni-based WC/Cr₃C₂ cladding layer. (a) Overview of the coating; (b) bottom of the coating; (c) center of the coating; (d) top of the coating

由图 3(a)可以看出,熔覆层均匀致密,无气孔、夹杂等缺陷,基体组织上镶嵌着一定数量的白色颗粒,且白色颗粒主要分布在熔覆层中下部。熔覆层靠近基材的组织为发达的树枝晶,长度达 50 μ m,垂直于结合界面生长。在结合界面处存在明显的白亮带,说明熔覆层与基体呈冶金结合,如图 3(b)所示。如图 3(c)所示,熔覆层中部为基体组织上分布着大量长条状相,以及少量零散分布的菊花状物质。如图 3(d)所示,上部组织与中部组织相似,但晶粒更加细小致密,晶粒分布方向性减弱。

激光熔覆是一个快热快冷的过程,熔覆层底部与基材接触的液体开始凝固时,基材温度很低,此时液体界面结合处温度梯度 G 很大,而结晶速率 R 很小,根据合金凝固理论可知,该处液体可以基材晶粒为核心,以平面晶的形态生长。随着凝固界面向熔覆层推移,界面处的温度梯度逐渐降低,结晶速率增大,成分过冷

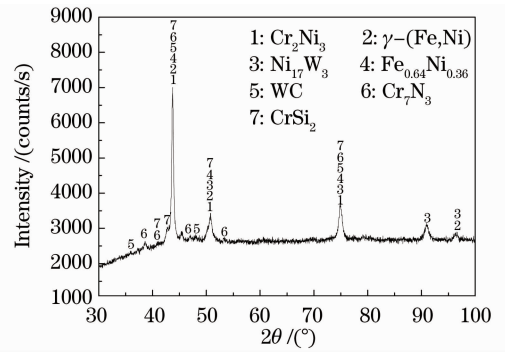


图 2 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of Ni-based WC/Cr₃C₂ cladding layer

倾向增大,平面晶界面转变为树枝晶界面,晶体便以树枝晶的形式垂直于结合界面沿热流扩散最大的反方向生长。熔覆层中上部可以通过空气和已凝固的熔覆层散热,散热渠道多, G 最小,从而导致细小致密等轴晶的形成。

表 2 是图 3 所示熔覆层不同区域的能谱分析结果。树枝晶(A 区)和枝晶间(E 区)的主要成分都是 Fe、Cr、W、Ni、C、Si,但相对含量有所差别。由于熔覆层底部和基材接触,稀释率高,所以树枝晶和枝晶间都含有大量的 Fe 元素。树枝晶是先共晶组织,所以含有较多的高熔点元素 W、Cr、C。枝晶间是后结晶的组织,所以含有较多的低熔点元素 Fe、Ni、Si。区域 B 主要由 Ni 和 Fe 组成,可大致判定其为 γ (Fe, Ni) 或 $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ 。区域 C 和 D 分别含有大量的 C 和 Si,以及各种合金元素,可能是 Cr_7C_3 和 $CrSi_2$ 等强化相。

表 2 图 3 所示熔覆层不同区域的元素组成(原子数分数)

Table 2 Elemental composition in different areas of the cladding layer shown in Fig. 3(atom fraction)

Areas	Composition of different areas of Ni-based WC/Cr ₃ C ₂ cladding layer /%							
	C	B	Si	Fe	Mo	Cr	Ni	W
A	21.25	—	0.60	41.85	—	18.93	12.70	4.67
B	1.84	—	0.99	32.78	0.08	4.79	59.52	0
C	26.37	1.13	2.27	25.14	0.75	26.95	14.70	2.69
D	4.73	7.46	32.72	20.05	0.30	8.22	25.40	1.12
E	16.53	—	2.52	42.73	—	14.82	20.12	3.28

图 4 为熔覆层中白色颗粒附近区域的背散射电子图像(BEI)。白色颗粒周围以放射状分布着大量的树枝晶,较远处为正常的 Ni 基体。图 5 为图 4 所示区域的波谱面扫描结果(WDS)。比较各图可以看出,白色颗粒中含有大量的 C 和 W 元素,可以判定其为 WC 颗粒,同时大量的 Si 元素扩散进入其内部。由于 WC 颗粒密度较大,所以主要分布在熔覆层的中下部。WC 分解后生成的 W 元素主要存在于先结晶的树枝晶中,此外树枝晶还含有大量的 Ni、Si、Cr 等元素,结合 X 射线衍射分析结果可推断树枝晶为 $Ni_{17}W_3$ 和 $CrSi_2$ 的混合组织。枝晶间主要是 Fe 元素,以低熔点共晶的形式结晶。

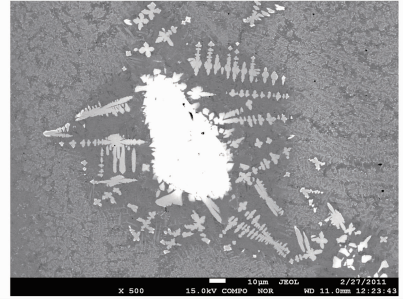


图 4 熔覆层中白色颗粒的显微组织(BEI)
Fig. 4 Microstructure of the white particles in the cladding layer (BEI)

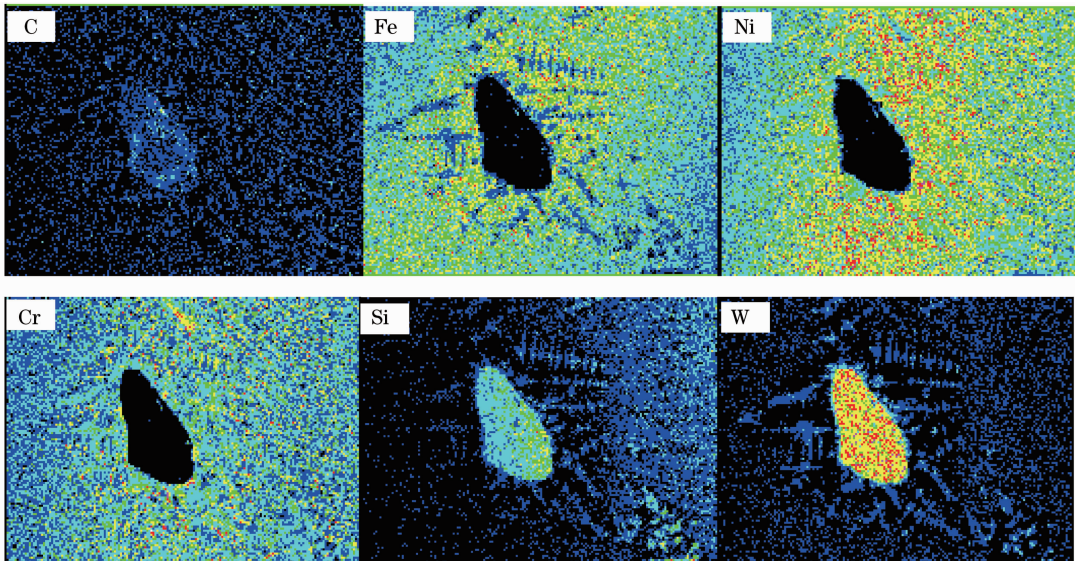


图 5 图 4 所示区域的波谱面扫描图(WDS)
Fig. 5 EPMA results of the zone shown in Fig. 4 (WDS)

3.4 耐蚀性分析

图 6 是 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层、Ni 基 WC 熔覆层和 304L 不锈钢的动电位极化曲线,表 3 是对平行试样动电位极化曲线进行 Tafel 曲线拟合所得到的相应腐蚀数据。

从表 3 可以看出,Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层自腐蚀电位为 -395.9 mV,比 Ni 基 WC 熔覆层(-557.8 mV)提高了 161.9 mV,但仍比 304L 不锈钢的自腐蚀电位(-278.1 mV)略低,说明 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层的腐蚀倾向较 Ni 基 WC 熔覆层显著降低,但仍比 304L 不锈钢略大;Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层、Ni 基 WC 熔覆层和 304L 不锈钢的自腐蚀电流密度分别为 2.75,11.58 和 0.995 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,Ni 基 WC/Cr₃C₂ 的自腐蚀电流密度仅为 Ni 基 WC 的 1/4,但约为 304L 不锈钢的 3 倍,说明由于 Cr₃C₂ 的加入,Ni 基 WC 涂层的耐蚀性大大提高,但比 304L 不锈钢稍差。

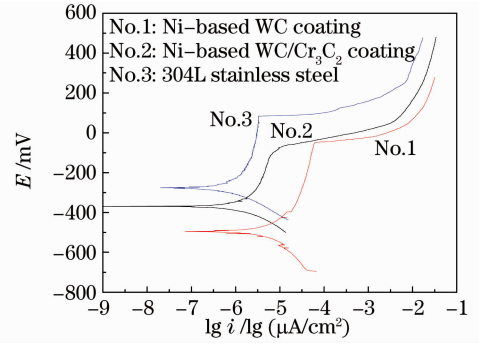


图 6 不同材料的动电位极化曲线

Fig.6 Polarization curves of different materials

表 3 由动电位极化曲线获得的腐蚀数据

Table 3 Corrosion parameters obtained from the polarization curves

No.	Ni-based WC/Cr ₃ C ₂ coating		Ni-based WC coating		304L stainless steel	
	<i>E</i> /mV	<i>i</i> _{corr} /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>E</i> /mV	<i>i</i> _{corr} /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>E</i> /mV	<i>i</i> _{corr} /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	-398.5	2.504	-496.7	7.344	-280.4	1.075
2	-364.3	2.857	-650.0	18.32	-275.3	0.987
3	-320.8	2.889	-526.8	9.090	-278.6	0.925
Average	-395.9	2.75	-557.8	11.58	-278.1	0.995

比较图 6 中的动电位极化曲线可知,三种材料的阳极极化曲线均有明显的自钝化现象。两种 Ni 基涂层的击穿电位都在 0 左右,说明耐局部腐蚀的能力相当。Ni 基 WC/Cr₃C₂ 涂层的维钝电流比 Ni 基 WC 涂层更小,说明 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 在钝态时的腐蚀速度更低。

Ni 基 WC 熔覆层中 WC 含量较多且电极电位较高,与电位较低的 Ni 基体组成数量很多的微小原电池,使整个熔覆层的电化学腐蚀速度加快;另外,不规则的 WC 颗粒周围会产生不均匀的应力场,容易形成应力腐蚀;两方面的共同作用使 Ni 基 WC 熔覆层的耐蚀性较差。Cr 是稳定性好、易钝化、抗氧化的耐蚀合金元素。外加的 Cr₃C₂ 颗粒在高温下分解,生成的 Cr 和 C 都能增加 Ni 的固溶度,使 Ni 基体电极电位提高,减小了与 WC 颗粒之间的电位差,大幅提高了 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层的耐蚀性。

4 结 论

1) Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层表面光亮无裂纹,润湿性和脱渣性良好。熔覆层主要由 Cr₂Ni₃、 γ -(Fe, Ni)、Ni₁₇W₃、Fe_{0.64}Ni_{0.36}、WC、Cr₇C₃ 和 CrSi₂ 等物相组成。

2) Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层底部为发达的树枝晶,树枝晶和枝晶间都含有大量的 Fe 元素;中部为 γ -(Fe,Ni)基体上分布着大量长条状碳化物 Cr₇C₃ 以及少量零散分布的菊花状强化相 CrSi₂;顶部组织与中部相似,但方向性减弱,晶粒更加细小致密。

3) Ni 基 WC/Cr₃C₂ 熔覆层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 -395.9 mV 和 2.75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,耐蚀性较 Ni 基 WC 熔覆层明显提高,但比 304L 不锈钢略差。

参 考 文 献

1 Liu Yong, Tian Baohong, Liu Suqin. Advanced Technologies of Materials Surface Processing and Testing[M]. Beijing: Science Press, 2008. 107~109

刘 勇,田保红,刘素芹. 先进材料表面处理和测试技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 107~109

2 Zhong Minlin, Liu Wenjin. Leading areas and hot topics on global laser materials processing research[J]. Chinese J.

- Lasers*, 2008, **35**(11): 1653~1659
- 钟敏霖, 刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点[J]. 中国激光, 2008, **35**(11): 1653~1659
- 3 Jing Xiaoding, Chao Mingju, Sun Haiqin *et al.*. Investigation on *in-situ* synthesis of Cr_3C_2 -CrB reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 231~237
- 敬晓定, 晁明举, 孙海勤 等. 原位生长 Cr_3C_2 -CrB 复合增强镍基激光熔覆层研究[J]. 中国激光, 2009, **36**(1): 231~237
- 4 Zhang Xianhu, Chao Mingju, Liang Erjun *et al.*. *In-situ* synthesis of TiC-ZrC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. *Chinese J. 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
- 5 Sun Ronglu, Yang Xianjin. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi laser cladding on 45 steel substrate[J]. *Material Engineering*, 2005, (8): 20~24
- 孙荣禄, 杨贤金. 45 钢表面激光熔覆 NiCrBSi 涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. 材料工程, 2005, (8): 20~24
- 6 Wu Ping, Jiang Enyong, Zhao Ci *et al.*. Influence of laser parameters on microstructure and tribological properties of Ni-based cladding layers[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2003, **24**(2): 44~48
- 吴萍, 姜恩永, 赵慈 等. 激光参数对 Ni 基熔覆层结构及耐磨性的影响[J]. 焊接学报, 2003, **24**(2): 44~48
- 7 K. Van Acker, D. Vanhoyweghen, R. Persoons *et al.*. Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings[J]. *Wear*, 2005, **258**(1-4): 194~202
- 8 Wu Xinwei, Zeng Xiaoyan, Zhu Beidi *et al.*. Research on crack resistance of Ni based WC cemet laser cladding layer[J]. *Chinese J. Lasers*, 1997, **24**(6): 570~576
- 吴新伟, 曾晓雁, 朱蓓蒂 等. 镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆层开裂性的研究[J]. 中国激光, 1997, **24**(6): 570~576
- 9 Li Muqin, Ma Chen, Yin Ke *et al.*. Abradability and corrosion resistance of spray-welding layers of Ni-WC-Re combination powder[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 1996, **17**(1): 7~12
- 李慕勤, 马臣, 尹柯 等. Ni-WC-Re 组合粉喷焊层的磨损和腐蚀行为[J]. 焊接学报, 1996, **17**(1): 7~12
- 10 Li Jing, Zhong Minlin, Liu Wenjin *et al.*. Microstructures and properties of laser-cladding *in-situ* particle reinforced Ni-base composite coating on 55Mn steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006, **31**(11): 8~12
- 李晶, 钟敏霖, 刘文今 等. 55Mn 钢表面激光熔覆原位析出颗粒增强 Ni 基复合涂层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2006, **31**(11): 8~12
- 11 Si Songhua, Xu Kun, Yuan Xiaomin *et al.*. Investigation on the microstructure and tribological performance of laser cladding Cr_3C_2 /Co based compound coating[J]. *Tribology*, 2006, **26**(2): 125~129
- 斯松华, 徐锟, 袁晓敏 等. 激光熔覆 Cr_3C_2 /Co 基金复合涂层组织与摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, **26**(2): 125~129
- 12 Huang Zhenyi, Hou Qingyu, Wang Ping. Microstructure and properties of Cr_3C_2 -modified nickel-based alloy coating deposited by plasma transferred arc process[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(13): 2993~2999
- 13 Guo Chun, Zhou Jiansong, Chen Jianmin *et al.*. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, **205**(7): 2142~2151