

Q235 钢表面激光熔覆哈氏合金涂层 及铁基非晶复合涂层的比较

王勤英¹ 蒲雨薇¹ 刘双¹ 西宇辰^{1*} 白树林²

¹西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500

²北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871

摘要 采用脉冲激光器在 Q235 钢基体表面制备了哈氏合金涂层和铁基非晶复合涂层, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、维氏硬度仪和电化学工作站等对涂层的显微组织、相组成、硬度及耐腐蚀性能进行表征。结果表明, 两种涂层均与基体形成了冶金化结合界面, 并且无明显的裂纹和孔洞。铁基非晶复合涂层兼具结晶组织和非晶组织, 而哈氏合金涂层则主要由共晶相和初晶相构成。研究发现, 两种涂层耐腐蚀性能相当, 但铁基非晶复合涂层具有更高的硬度。

关键词 薄膜; 激光熔覆技术; 哈氏合金; 铁基非晶复合涂层; 硬度; 腐蚀行为

中图分类号 TG31 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.123102

Comparison of Hastelloy Coating and Fe-Based Amorphous Composite Coating Prepared by Laser Cladding on Q235 Steel

Wang Qinying¹ Pu Yuwei¹ Liu Shuang¹ Xi Yuchen¹ Bai Shulin²

¹School of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China

²Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating were prepared by pulsed laser on Q235 steel substrate. Scanning electron microscope, X-ray diffractionmeter, Vickers hardness tester and electrochemical system were applied to characterizing the microstructure, phase composition, hardness and corrosion resistance of coatings. The results show that metallurgical bonding interface without obvious cracks and pores is observed between both coatings and substrate. Furthermore, Fe-based amorphous composite coating displays both crystalline structure and amorphous structure, while Hastelloy coating mainly owns eutectic and primary structures. It is found that two types of coatings show the similar corrosion resistance, while the Fe-based amorphous composite coating exhibits higher hardness than the Hastelloy coating.

Key words thin films; laser cladding technique; Hastelloy; Fe-based amorphous composite coating; hardness; corrosion behavior

OCIS codes 310.6870; 310.1515; 160.2750; 160.3900

1 引言

脉冲激光器常用于材料加工领域(如切割、刻蚀、热处理等),因其能够在短时间内输出较高的能量,故在改善材料性能方面往往会取得意想不到的效果。激光熔覆技术在低碳钢基体表面制备耐腐蚀涂层已经得到

收稿日期: 2016-06-27; **收到修改稿日期:** 2016-08-27; **网络出版日期:** 2016-11-19

基金项目: 油气田材料重点实验室开放基金(X151516KCL06)、青年实验室技术人员过关项目(201599010128)、西南石油大学青年教师“过学术关”项目(201599010123)

作者简介: 王勤英(1987—),女,博士,讲师,主要从事激光熔覆层的制备与相关性能方面的研究。

E-mail: wangqy0401@126.com

* 通信联系人。E-mail: xycsony3@126.com

了广泛研究。镍基合金作为一类比较传统的耐腐蚀材料,是目前用来制备耐腐蚀合金涂层的主要粉料体系之一,其中哈氏合金 C22 被认为是迄今为止最耐腐蚀的镍基合金材料之一^[1]。然而,哈氏合金价格昂贵,限制了其大规模的工程应用。2001 年,Haemers 等^[2]利用 CO₂ 激光器在碳钢基体上成功制备了厚度为 3 mm 的哈氏合金熔覆层,为其低成本大规模应用提供了可能,但由于存在不溶物等缺陷,熔覆层的质量依然有待提高。

值得注意的是在过去几十年里,铁基非晶材料发展迅速,如由 Inoue 等^[3-5]制备完成的 Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-(Mo, W)-B、Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)、Fe-(Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta)-B 系等, Pang 等^[6-7]制备完成的 Fe-Cr-Mo-C-B 系,以及由 Wang 等^[8]、Liu 等^[9]和 Balla 等^[10]制备完成的 Fe-Cr-Mo-Mn-W-Si-B-C 系,这些铁基非晶材料均表现出优异的耐腐蚀性能。近几年,为了降低金属非晶材料的生产成本,利用激光熔覆方法制备的金属/非晶复合涂层开始受到关注,并表现出极其优越的力学性能和耐腐蚀性能^[11-13]。Zhang 等^[14-17]利用激光熔覆及重熔技术制备了 Fe-Si-B 和 Fe-Ni-Si-B 系铁基非晶复合涂层并对涂层性能进行了研究。利用脉冲激光熔覆技术制备 Fe-Cr-Mo-Mn-W 系铁基非晶复合涂层的报道还相对较少。

由于哈氏合金激光熔覆层及 Fe-Cr-Mo-Mn-W 系铁基非晶复合涂层在耐腐蚀性能及力学性能上均具有潜在的优势,因此,本文综合二者的情况,对相组成、微观组织、硬度及耐腐蚀性能进行了比较研究。结果表明,两种涂层耐腐蚀性能相当,但铁基非晶复合涂层具有更高的硬度。

2 实验材料与方法

实验采用 Q235 低碳钢作为基体,哈氏合金粉末和铁基非晶粉末作为熔覆材料,二者颗粒的平均尺寸均为 30~50 μm,以上材料的化学组成如表 1 所示,表中 Bal.为除去其他化学元素所占质量百分数的剩余值。实验采用预制粉法制备厚度为 1 mm 的激光熔覆涂层。具体的工艺参数为:激光功率 700 W、光斑直径 3 mm、搭接率 30%、激光重复频率 12 Hz、脉宽 3 ms、熔覆速率 6 mm/s。熔覆过程中,采用氩气作为保护气体以防涂层发生氧化。实验所使用的样品尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm。

表 1 Q235 钢、哈氏合金粉末以及铁基非晶粉末化学成分

Table 1 Chemical compositions of Q235 steel, Hastelloy and Fe-based amorphous powder

Sample	Mass fraction /%										
	Cr	Mo	Fe	W	Ni	Si	Mn	S	P	C	B
Q235 steel	0	0	Bal.	0	0	0.37	0.08	0.04	0.04	0.16	0
Hastelloy powder	21	13	5	5	Bal.	0	0	0	0	0	0
Fe-based amorphous powder	17.7	7.4	Bal.	1.6	0	2.4	1.9	0	0	3.8	15.2

采用 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对基体和激光熔覆涂层的微观组织形貌进行观察;通过 Rigaku DMAX-2400 X 射线衍射仪对激光熔覆涂层的相组成进行分析;采用 LABSYS evo 差热扫描热量仪测试铁基非晶复合涂层的玻璃转变温度及结晶放热峰;利用 Shimadzu HVM-2T 显微硬度仪测试激光熔覆涂层和基体的维氏硬度;采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760 电化学工作站对 Q235 钢及激光熔覆涂层的电化学响应进行测试,如交流阻抗谱、动电位极化曲线等。交流阻抗谱的测试参数为:扫描频率范围 10 mHz~100 kHz、电压振幅±5 mV。动电位极化曲线的测试参数为:电压扫描速率 1 mV/s,根据样品的不同,电压扫描范围在-1~1.5 V 之间取值。所有电化学实验均使用三电极体系,其中激光熔覆涂层或基体样品作为工作电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极。腐蚀介质为质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液。

3 结果与讨论

3.1 相组成及显微组织分析

哈氏合金涂层和铁基非晶复合涂层的 X 射线衍射(XRD)图谱,如图 1 所示,从图中可以观察到铁基非晶复合涂层的衍射峰相对强度均不高,说明结晶性较差,可以推断可能有非晶组织形成,图中 θ 为衍射角。相比之下,哈氏合金涂层具有明显的衍射峰,说明其结晶性能优越。与 XRD 标准卡片对比发现,铁基非晶复合涂层中存在的结晶相主要为 Fe-Cr 和 (Fe,Cr)B。根据哈氏合金涂层衍射峰位稍向小角度偏移的特点,

可以得出哈氏合金涂层中存在的结晶相主要为固溶 Cr、W、Fe 等元素后的 γ -Ni。

为进一步确定铁基非晶复合涂层中是否存在非晶组织,其差热扫描热量(DSC)曲线由图 2 给出。从图中曲线可以观察到涂层的玻璃转变温度(T_g)约为 630 $^{\circ}\text{C}$,并且在 820 $^{\circ}\text{C}$ 之前存在明显的结晶放热峰,结晶温度为 T_x 。结合 XRD 结果可知,铁基非晶复合涂层主要由非晶组织及结晶组织构成。

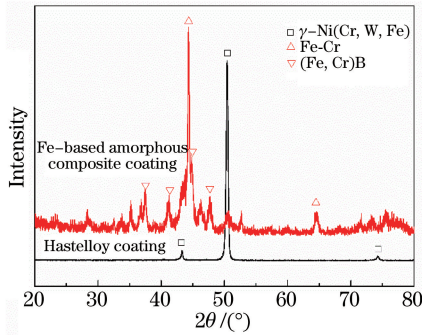


图 1 哈氏合金涂层和铁基非晶复合涂层表面的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating

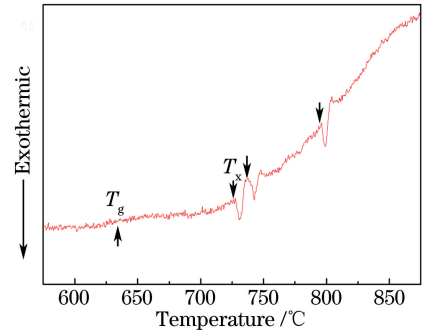


图 2 铁基非晶复合涂层的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curve of Fe-based amorphous composite coating

图 3(a)、(b)为激光熔覆层的表面形貌,可以发现哈氏合金涂层与铁基非晶复合涂层均无明显的裂纹和孔洞,并且不同的相分布总体较均匀。进一步分析图 3(c)可知,哈氏合金涂层主要由两种组织构成,一种为胞状组织,即初晶相,另外一种为网格状组织,即共晶相。根据图 4 中的能谱仪(EDS)元素分析结果可知,初

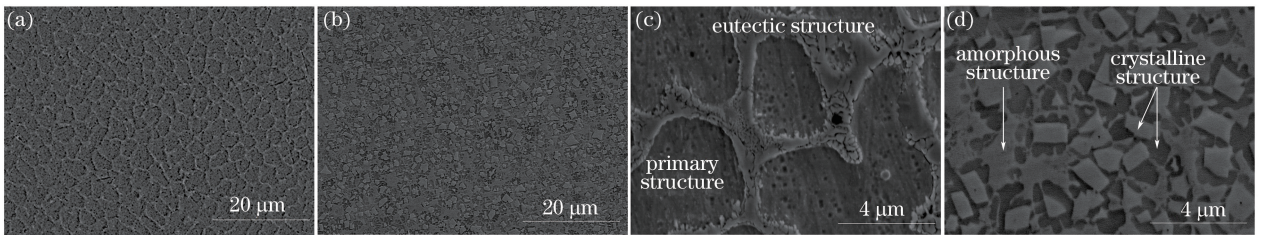


图 3 激光熔覆涂层表面形貌图。(a)哈氏合金涂层形貌图;(b)铁基非晶复合涂层形貌图;
(c)哈氏合金涂层局部放大图;(d)铁基非晶复合涂层局部放大图

Fig. 3 Morphologies of laser cladding coatings. (a) Hastelloy coating; (b) Fe-based amorphous composite coating; (c) enlarged view of morphology of Hastelloy coating; (d) enlarged view of morphology of Fe-based amorphous composite coating

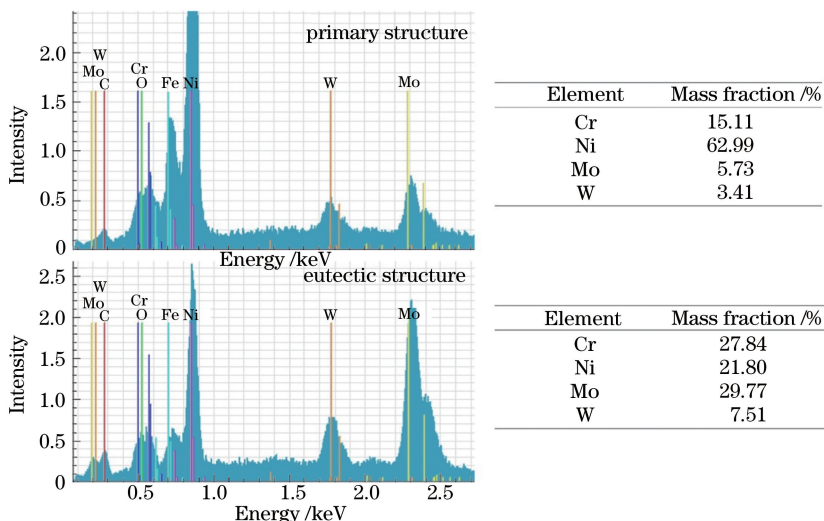


图 4 哈氏合金涂层中初晶相及共晶相的 EDS 图谱与对应的元素组成

Fig. 4 EDS results and corresponding element composition of primary structure and eutectic structure

晶相主要含有 Ni 元素,而共晶相中除 Ni 元素外,还包括高含量的 Cr、Mo、W 元素等。形成这种微观形貌主要与激光熔覆技术的急热急冷的工艺特点有关,大功率的能量输入导致涂层粉末温度迅速升高形成熔池,在随即迅速冷却的过程中发生结晶,进而形成富 Ni 的初晶相,同时,高温也促进了其他元素的扩散,在晶界处形成了熔点相对低的共晶相和杂质缺陷。图 3(d)为铁基非晶复合涂层形貌的放大图,可见该涂层主要由三种组织构成,分别为深色的花状组织、浅色的块状组织及二者之间的过渡组织。根据涂层 DSC 曲线及相关文献^[18-20]可知,花状及块状组织为结晶相,花状与块状之间的过渡组织为非晶结构。涂层微观组织特征的形成也主要由制备工艺决定。高能激光可以使金属材料在结晶前快速冷却,从而使涂层获得非晶组织。然而,冷却过程中很难完全防止结晶的发生,因此,通过调节涂层制备的工艺参数,可以获得晶体/非晶复合涂层。此外,同样激光熔覆技术参数下,形成晶态涂层和非晶态复合涂层的主要原因在于铁基非晶粉末中添加了 Si、B 等非金属小原子序数元素,该类元素能够稳定过冷液相区,增大过冷液相区的宽度,从而提高铁基非晶的形成能力。

3.2 涂层硬度

哈氏合金涂层及铁基非晶复合涂层沿着横截面方向的硬度分布如图 5 所示。结果表明,两种涂层的维氏硬度均高于基底的硬度(180 HV_{0.1})。此外,铁基非晶复合涂层比哈氏合金涂层具有更高的维氏硬度,平均提高了 160%,即前者维氏硬度高达约 850 HV_{0.1},而后者维氏硬度为 320 HV_{0.1}。两种涂层在维氏硬度上的不同主要来自于二者主要组织和微观结构的差异。一方面,铁基非晶复合涂层中的晶粒尺寸小于哈氏合金涂层中的晶粒尺寸,另一方面,根据 XRD 图谱,哈氏合金涂层中主要为 γ -Ni(Cr、W、Fe)合金相,而铁基非晶复合涂层中具有相当的(Fe、Cr)B 硬质相,有利于铁基非晶复合涂层硬度的提高。

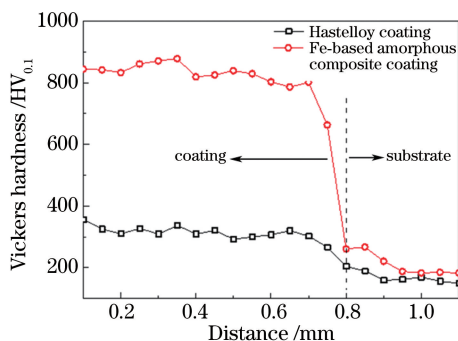


图 5 哈氏合金涂层和铁基非晶复合涂层横截面维氏硬度分布

Fig. 5 Vickers hardness of Hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating across the cross-sections

3.3 耐腐蚀性能

图 6 为哈氏合金涂层和铁基非晶复合涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 18 h 测得的 Nyquist 曲线。横坐标为阻抗的实部 Z_{Re} ,纵坐标为阻抗的虚部 Z_{Im} 。哈氏合金涂层的 Nyquist 曲线表现为稳定的 1/4 容抗弧,而铁基非晶复合涂层的 Nyquist 曲线显示出单个容抗弧的特征。二者容抗弧半径较高且相差不大,说明两种涂层都具有较好的耐腐蚀性能。

为了进一步说明两种涂层的耐腐蚀性能,在稳定的开路电压下测得基体和两涂层的动电位极化曲线,如图 7 所示。横坐标为工作电极面电流密度 I 以 10 为底的对数值,纵坐标为以 Ag/AgCl 电极为参比电极的电位。通过拟合动电位极化曲线,可以获得基底及涂层的自腐蚀电流密度和自腐蚀电压。结果表明,两种涂层的自腐蚀电压均高于基体,表明两种涂层均比基体更难发生腐蚀。此外,与铁基非晶复合涂层的自腐蚀电压(-0.41 V)相比,哈氏合金涂层具有绝对值更小的自腐蚀电压(-0.37 V),所以后者更难发生腐蚀。在哈氏合金涂层表面,主要为 Cr_2O_3 组成的致密氧化膜,在腐蚀液中,该氧化膜可以有效地阻止溶液中活性 Cl^- 到达涂层表面而引起腐蚀。在铁基非晶复合涂层表面,由于存在大量的晶态组织及非晶态组织,两种组织间的晶间腐蚀更容易发生,从而导致铁基非晶复合涂层的耐腐蚀性能稍差。

此外,自腐蚀电压为材料能否发生腐蚀的评定依据,而材料发生腐蚀后的腐蚀速率主要取决于自腐蚀电流密度。由于所制备涂层的耐腐蚀性能非常优越,在短时间内不能获得明显的质量损失,如两涂层在质量分

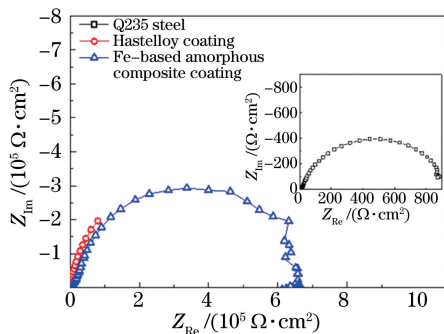


图6 Q235钢、哈氏合金涂层及铁基非晶复合涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的Nyquist曲线

Fig. 6 Nyquist plots of Q235 steel, Hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating in 3.5% NaCl solution

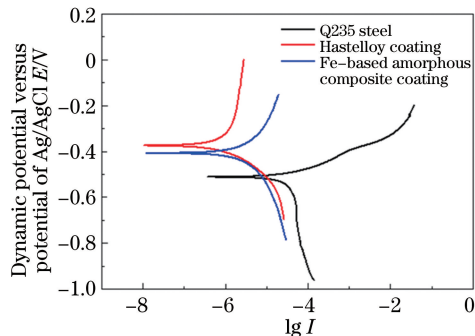


图7 Q235钢、哈氏合金涂层及铁基非晶复合涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of Q235 steel, Hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating in 3.5% NaCl solution

数为3.5%的NaCl溶液中静置6个月以上,涂层表面仍然光亮如新,毫无腐蚀发生,所以只能通过法拉第定律结合自腐蚀电流密度来计算金属腐蚀速率^[21]。在假设金属发生均匀腐蚀的基础上,涂层每溶解1 mol金属需要单位面积通过的电量为 nF (n 为每个原子消耗的电子数、 F 为法拉第常数96485 C/mol),另外,若发生腐蚀时的腐蚀电流和通电时间可知,则可以计算出此过程的总电量,通过等式计算可以获得相应涂层的质量腐蚀速率,如果涂层密度(两涂层密度均约为 8.7 g/cm^3)可知,则可求得涂层深度腐蚀速率,如表2所示。结果表明,铁基非晶复合涂层和哈氏合金涂层的年腐蚀速率相当,在同一数量级范围内。

表2 Q235钢、哈氏合金涂层以及铁基非晶复合涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的腐蚀结果

Table 2 Corrosion results of Q235 steel, Hastelloy coating and Fe-based amorphous composite coating in 3.5% NaCl solution

Sample	Corrosion potential versus potential of Ag/AgCl /V	Corrosion current density /(A/cm^2)	Corrosion rate / (mm/a)
Q235 steel	-0.51	1.47×10^{-5}	0.180
Hastelloy coating	-0.37	8.20×10^{-7}	0.006
Fe-based amorphous composite coating	0.41	1.10×10^{-6}	0.008

4 结 论

在适当的工艺参数下,利用激光熔覆技术成功制备了高质量的哈氏合金涂层和铁基非晶复合涂层;其中,哈氏合金涂层主要由初晶相和共晶相构成,而铁基非晶复合层则由非晶态组织和晶态组织构成。铁基非晶复合涂层的硬度高于哈氏合金涂层,其约为后者的2.6倍,主要与二者的不同成分及组织有关。电化学测试结果表明,两种涂层的耐腐蚀性能均优于基体。同时,铁基非晶复合涂层比哈氏合金涂层的耐腐蚀性能略低,但腐蚀速率仍然在同一数量级,主要原因在于铁基非晶复合涂层中非晶与晶体之间的晶间腐蚀更易发生。

综上所述,铁基非晶复合涂层的耐腐蚀性能与哈氏合金涂层相近,但硬度明显高于哈氏合金涂层,然而,为最终确定两种涂层中哪一种综合性能更为优越,涂层的界面结合性能、涂层的使用温度、耐酸/碱性腐蚀等方面还有待研究。

参 考 文 献

- Zhang Q, Tang R, Yin K J, *et al.* Corrosion behavior of Hastelloy C-276 in supercritical water[J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 2092-2097.
- Haemers T A M, Richerby D G, Lanza F, *et al.* Laser cladding of stainless steel with Hastelloy [J]. Advanced Engineering Materials, 2001, 3(4): 242-245.
- Inoue A, Zhang T, Takeuchi A, *et al.* Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM=IV-VIII group transition metal) system[J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(4): 464-

466.

- 4 Inoue A, Shen B L, Yavari A R, *et al.* Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe-B-Si-Nb and Fe-Ga-P-C-B-Si systems[J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(6): 1487-1492.
- 5 Koshiba H, Inoue A, Makino A. Nanocrystallization and magnetic properties of Fe₅₆Co₇Ni₇Zr₂M₈B₂₀ (M = Nb or Ta) glassy alloys[J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(8): 997-1005.
- 6 Pang S J, Zhang T, Asami K, *et al.* Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(3): 489-497.
- 7 Pang S J, Zhang T, Asami K, *et al.* Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(8): 1847-1856.
- 8 Wang Y, Zheng Y G, Ke W, *et al.* Slurry erosion-corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3177-3185.
- 9 Liu X Q, Zheng Y G, Chang X C, *et al.* Microstructure and properties of Fe-based amorphous metallic coating produced by high velocity axial plasma spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484(1-2): 300-307.
- 10 Balla V K, Bandyopadhyay A. Laser processing of Fe-based bulk amorphous alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2661-2667.
- 11 Wang Yanfang, Xiao Lijun, Liu Mingxing, *et al.* Research progress of laser cladding amorphous coatings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(7): 070002.
王彦芳, 肖丽君, 刘明星, 等. 激光熔覆制备非晶复合涂层的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(7): 070002.
- 12 Wang Y F, Lu Q L, Xiao L J, *et al.* Laser cladding Fe-Cr-Si-P amorphous coatings on 304L stainless[J]. *Rare Metal Materials & Engineering*, 2014, 43(2): 274-277.
- 13 Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong, *et al.* Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(6): 0603017.
王彦芳, 栗 荔, 鲁青龙, 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 0603017.
- 14 Zhang P L, Yan H, Xu P Q, *et al.* Microstructure and tribological behavior of amorphous and crystalline composite coatings using laser melting[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 6902-6908.
- 15 Zhang P, Yan H, Yao C W, *et al.* Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1229-1236.
- 16 Zhang Luan, Dong Chuang, Wang Cunshan, *et al.* Laser cladding of Fe-B-Si iron base amorphous composite materials on 45 steel surface[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(10): 116-123.
张 雯, 董 闯, 王存山, 等. 45 钢表面激光熔覆 Fe-B-Si 铁基非晶复合材料[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(10): 116-123.
- 17 Li Juan, Wang Shanlin, Gong Yubing. Processing optimization and microstructure of FeSiB amorphous coating by laser cladding[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(1): 0103006.
李 娟, 王善林, 龚玉兵. 激光熔覆 FeSiB 非晶涂层工艺及组织[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0103006.
- 18 Lu Qinglong, Wang Yanfang, Li Li, *et al.* Effects of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding Fe-based amorphous composite coatings[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0203007.
鲁青龙, 王彦芳, 栗 荔, 等. 扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0203007.
- 19 Gargarella P, Almeida A, Vilar R, *et al.* Formation of Fe-based glassy matrix composite coatings by laser processing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 240: 336-343.
- 20 Wang Bin, Zhou Cui, Zhu Jiaxiang, *et al.* Microstructure and properties of amorphous and nano crystalline coatings prepared by arc surface welding[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(19): 19070-19074.
王 斌, 周 翠, 朱加祥, 等. 电弧堆焊铁基非晶/纳米晶复合涂层的组织及性能研究[J]. *功能材料*, 2014, 45(19): 19070-19074.
- 21 Qian M, Li D, Liu S B, *et al.* Corrosion performance of laser-remelted Al-Si coating on magnesium alloy AZ91D[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3554-3560.